TA ... INT COOLENATION THEATTE

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

٦	$\overline{}$	٠
	v	٠

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room

CP2/5C24 Arlington, VA 22202

ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)			
30 April 2001 (30.04.01)			

International application No. PCT/EP00/07317

International filing date (day/month/year) 28 July 2000 (28.07.00)

Applicant's or agent's file reference DF 13-14611.2

Priority date (day/month/year)
13 August 1999 (13.08.99)

Applicant

ZIMMERMANN, Michael

	X in the demand filed v	with the International Preliminary Examining Authority on:	
	_	02 March 2001 (02.03.01)	
	in a notice effecting	later election filed with the International Bureau on:	
2.	The election X was		
	wasr	not	
	made before the expiration Rule 32.2(b).	n of 19 months from the priority date or, where Rule 32 appli	es, within the time limit under

Form PCT/IB/331 (July 1992)

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes

1211 Geneva 20, Switzerland

Athina Nickitas-Etienne

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Authorized officer

		-	

PANT COOPERATION TREATY

	From the INTERNATIONAL BUREAU			
PCT	То:			
NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE (PCT Rule 92bis.1 and Administrative Instructions, Section 422) Date of mailing (day/month/year) 25 January 2002 (25.01.02)	PRÜFER, Lutz, H. Harthauser Strasse 25d 81545 München ALLEMAGNE			
Applicant's or agent's file reference				
DF 13-14611.2	IMPORTANT NOTIFICATION			
International application No. PCT/EP00/07317	International filing date (day/month/year) 28 July 2000 (28.07.00)			
1. The following indications appeared on record concerning:				
X the applicant X the inventor	the agent the common representative			
Name and Address	State of Nationality State of Residence DE DE			
	Telephone No.			
	Facsimile No.			
	Teleprinter No.			
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the	he following change has been recorded concerning:			
the person the name the add				
Name and Address	State of Nationality State of Residence			
LANGE, Rüdiger Im Griesböhl 2	DE DE			
65474 Bischofsheim Germany	Telephone No.			
	Facsimile No.			
	Teleprinter No.			
3. Further observations, if necessary: The above-named has been added to record as applicant/inventor for US only.				
4. A copy of this notification has been sent to:				
X the receiving Office	the designated Offices concerned			
the International Searching Authority	X the elected Offices concerned			
the International Preliminary Examining Authority	other:			
The leavest 1D 2000	Authorized officer			
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Marie-Thérèse Priser			
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38			

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

PRÜFER, Lutz, H.
Harthauser Strasse 25d
81545 München
ALLEMAGNE

Eing. 0 2. März 2001

Termin:

IMPORTANT NOTICE

From the INTERNATIONAL BUREAU

Date of mailing (day/month/year)
22 February 2001 (22.02.01)

Applicant's or agent's file reference

DF 13-14611.2 /

International filing date (day/month/year)

Priority date (day/month/year)

PCT/EP00/07317

28 July 2000 (28.07.00) 🗸

13 August 1999 (13.08.99) 🗸

Applicant

(T.)

DELTAMED MEDIZINPRODUKTE GMBH et al

 Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 22 February 2001 (22.02.01) under No. WO 01/12679

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

Th International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38

Facsimile No. (41-22) 740.14.35





PCT

Translation INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

						
Applicant's or agent's file reference DF 13-14611.2	FOR FURTHER ACTION		ionofTransmittalofInternational Preliminary Report (Form PCT/IPEA/416)			
International application No.	International filing date (day/n		Priority date (day/month/year)			
PCT/EP00/07317	28 July 2000 (28.0°	7.00) 	13 August 1999 (13.08.99)			
International Patent Classification (IPC) or n C08F 2/48, A61K 6/083	International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 2/48, A61K 6/083					
Applicant DEL	TAMED MEDIZINPROD	OUKTE GM	1BH			
This international preliminary exami and is transmitted to the applicant ac		by this Intern	ational Preliminary Examining Authority			
2. This REPORT consists of a total of	5 sheets, including	g this cover sl	neet.			
This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).						
These annexes consist of a tot	al of 8 sheets.					
3. This report contains indications relat	ing to the following items:					
I Basis of the report						
II Priority						
III Non-establishment o	f opinion with regard to novelty,	, inventive ste	p and industrial applicability			
IV Lack of unity of inve	ention					
V Reasoned statement citations and explana	under Article 35(2) with regard titions supporting such statement	to novelty, inv	entive step or industrial applicability;			
VI Certain documents ci	ted					
VII Certain defects in the	international application					
VIII Certain observations	on the international application					
Date of submission of the demand	Date of	completion of	this report			
02 March 2001 (02.03	.01)	20 Nov	vember 2001 (20.11.2001)			
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authoriz	zed officer				
Facsimile No.	Telepho	ne No.				

Form PCT/IPEA/409 (cover sheet) (July 1998)

		· ,	•

International application No.

· INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT/EP00/07317

I. I	Basis	of the re	port	
1.	With	regard to	the elements of the international application:*	
		the inte	rnational application as originally filed	
		the desc	cription:	
	_	pages	1-14	, as originally filed
		pages		, filed with the demand
		pages	, filed with the letter of	
	\square	the clair		
	للبكا	pages		, as originally filed
		pages	, as amended (together	with any statement under Article 19
		pages		, filed with the demand
		pages	1-22, filed with the letter of	
	∇	the drav	•	
				as originally filed
		pages .	1	filed with the demand
		pages .	, filed with the letter of	,
	L_J t	•	nce listing part of the description:	
		pages .		
		pages .	Clad with the laws of	, filed with the demand
		pages .	, filed with the letter of	
2.	the in	the lang the lang the lang	guage of a translation furnished for the purposes of international search (under Ruguage of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). Graph of the translation furnished for the purposes of international preliminary	which is:
3.	With prelir	ninary ex). to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the internat kamination was carried out on the basis of the sequence listing: ed in the international application in written form. gether with the international application in computer readable form.	ional application, the international
		furnishe	ed subsequently to this Authority in written form.	
		furnishe	ed subsequently to this Authority in computer readable form.	
			atement that the subsequently furnished written sequence listing does not tional application as filed has been furnished.	go beyond the disclosure in the
			stement that the information recorded in computer readable form is identical rnished.	to the written sequence listing has
4.		The am	endments have resulted in the cancellation of:	
		t	the description, pages	
			the claims, Nos. 23-25	
		t	the drawings, sheets/fig	
5.	\boxtimes		ort has been established as if (some of) the amendments had not been made, sin the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**	nce they have been considered to go
		s report	heets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitat as "originally filed" and are not annexed to this report since they do no	
		•	ent sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annex	sed to this report.

			1	•	
		,	:		
		•	-	•	

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/EP 00/07317

I.	Basis of the report
1.	This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):
	The deletion of the feature "visible" in the expression "under the influence of visible
	light" in Claim 1 is inadmissible since the more general expression "under the
	influence of light" was not originally disclosed. This is an inadmissible enlargement.
l	

,	,			•
			•	
		•		•

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/EP 00/07317

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1.	Statement		٠.	
,	Novelty (N)	Claims	1, 4-22	YES
	•	Claims	2, 3	NO
	Inventive step (IS)	Claims	1, 4-22	YES
		Claims	2, 3	NO
	Industrial applicability (IA)	Claims	1-22	YES
		Claims		NO

2. Citations and explanations

The following documents contain relevant material:

D1: EP-A-0 897 710 (ESPE DENTAL AG), mentioned in the application

D2: DE-A-41 33 494 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG), mentioned in the application

D3: DE-A-39 03 407 (BLENDAX WERKE SCHNEIDER CO), mentioned in the application

D4: US-A-5 925 689 (MACDONALD JEFFREY R H ET AL)

D5: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 1997, No. 10 & JP-A-09 143021 (KURARAY CO LTD), 3 June 1997.

Compositions that harden in visible light as defined in Claim 1 and their uses according to Claims 2 and 3 are well known to a person skilled in the art. Compare:

D1: Claims 1, 6, 10, 13, 14 and Examples 1 to 20;

D2: Claims 1 and 19-21 and Examples 17 and 19;

D3: Claim 1 and Examples 1-3

D4: Claims 1 and 6

D5: abstract.

Thus the subject matter of Claims 2 and 3 is not novel with respect to the disclosures of D1 to D5. In view of these documents, the presence of an inventive step cannot be recognized for details of the claims that cannot be gathered from the cited documents directly.

			•
		· .	•
		•	•

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/EP 00/07317

No prejudicial material has been discovered for the use according to Claim 1, the method according to Claim 4 and the object according to Claim 22. Therefore novelty and the presence of an inventive step are recognized for the subject matter of these claims and their dependent claims.

				•
			•	
			•	•

· INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/EP 00/07317

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:	
The description is not consistent with the claims (PCT Rule 5.1(a)(iii)).	

		•

VERTRAG ÜBER DE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS REC'D 2 2 NOV 2001

PCT

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T	L	1
-	_	٦

	(7 it into the driver to get 7 or or or)						
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts DF 13-14611.2	weiteres vorgehen siehe Mitteilung über die Übersendung des internationals vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)						
	Togling (Togling)						
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum(Tag/Monat/Jahr) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag)						
PCT/EP00/07317	28/07/2000 13/08/1999						
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder C08F2/48	Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F2/48						
<u> </u>							
Anmelder DELTAMED MEDIZINPRODUKTE	GMBH						
Dieser internationale vorläufige Prü Behörde erstellt und wird dem Anm	ifungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragter ielder gemäß Artikel 36 übermittelt.						
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesam	t 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.						
und/oder Zeichnungen, die geä	ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen ändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser ichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum Pe						
Diese Anlagen umfassen insgesam	nt 8 Blätter.						
3. Dieser Bericht enthält Angaben zu f	folgenden Punkten:						
I ⊠ Grundlage des Berichts	S						
II □ Priorität							
III	Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit						
IV							
	ng nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der barkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung						
VI Bestimmte angeführte	Unterlagen						
_	internationalen Anmeldung						
1	en zur internationalen Anmeldung						
Datum der Einreichung des Antrags	Datum der Fertigstellung dieses Berichts						
02/03/2001	20.11.2001						
Name und Postanschrift der mit der internation Prüfung beauftragten Behörde:	onalen vorläufigen Bevollmächtigter Bediensteter						
Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656	Hoffmann, K						
Fax: +49 89 2399 - 4465	Tel. Nr. +49 89 2399 8419						

			•
			-
·			

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07317

I.	Gru	undlag d s Berichts				
1.	Hinsichtlich der Bestandt ile der internationalen Anmeldung (<i>Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)): Beschreibung, Seiten:</i>					
	1-14	l4 ursprür	ngliche Fassung			
	Pat	tentansprüche, Nr.:				
	1-22	22 eingega	angen am	30/10/2001	mit Schreiben vom	29/10/2001
	Zeid	ichnungen, Blätter:				
	1	ursprün	ngliche Fassung			
2.	die	nsichtlich der Sprache : Alle v internationale Anmeldung e ter diesem Punkt nichts ande	eingereicht worden ist, zu			
	Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um					
		die Sprache der Übersetzu Regel 23.1(b)).	ung, die für die Zwecke d	ler internatior	nalen Recherche einge	ereicht worden ist (nach
		die Veröffentlichungssprac	che der internationalen A	nmeldung (na	ach Regel 48.3(b)).	
		die Sprache der Übersetzu ist (nach Regel 55.2 und/o	•	ler internatior	nalen vorläufigen Prüf	ung eingereicht worden
3.		nsichtlich der in der internatio ernationale vorläufige Prüfun	_			-
		in der internationalen Anm	eldung in schriftlicher Fo	rm enthalten	ist.	
		zusammen mit der internat	•			worden ist.
		bei der Behörde nachträgli	_	•	-	
		bei der Behörde nachträgli		•		

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen

Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

			•
			•

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07317

 □ Beschreibung, Seiten: ☑ Ansprüche, Nr.: 23-25 □ Zeichnungen, Blatt: 5. ☑ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglic eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)). (Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen;sie sind diesem Bebeizufügen). siehe Beiblatt 						
 Zeichnungen, Blatt: Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglic eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)). (Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen;sie sind diesem Bebeizufügen). 			Beschreibung,	Seiten:		
 Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglic eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)). (Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen;sie sind diesem Bebeizufügen). 		\boxtimes	Ansprüche,	Nr.:	23-25	
angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglic eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)). (Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen;sie sind diesem Bebeizufügen).			Zeichnungen,	Blatt:		
	5.	angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprüngl eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)). (Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen;sie sind diesem B beizufügen).				

- 6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:
- V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- 1. Feststellung

Neuheit (N) Ja: Ansprüche 1,4-22

Nein: Ansprüche 2,3

Erfinderische Tätigkeit (ET) Ja: Ansprüche 1,4-22

Nein: Ansprüche 2,3

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) Ja: Ansprüche 1-22

Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist: siehe Beiblatt

			-
			٠

zu Punkt I:

Die in Anspruch 1 vorgenommene Streichung des Merkmals "sichtbar" in dem Ausdruck "unter Einwirkung von sichtbarem Licht" ist unzulässig, da der allgemeinere Ausdruck "unter Einwirkung von Licht" nicht ursprünglich offenbart ist. Es handelt sich hier um eine unzulässige Erweiterung.

zu Punkt V:

Die folgenden Dokumente enthalten relevantes Material:

- D1: EP-A-0 897 710 (ESPE DENTAL AG), in der Anmeldung erwähnt
- D2: DE 41 33 494 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG), in der Anmeldung erwähnt
- D3: DE 39 03 407 A (BLENDAX WERKE SCHNEIDER CO), in der Anmeldung erwähnt
- D4: US-A-5 925 689 (MACDONALD JEFFREY R H ET AL)
- D5: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 10 & JP 09 143021 A (KURARAY CO LTD), 3. Juni 1997.

Mit sichtbarem Licht aushärtende Zusammensetzungen, wie sie in Anspruch 1 definiert sind und ihre Verwendungen nach den Ansprüchen 2 und 3 sind dem Fachmann bestens bekannt, vergleiche

- D1, Ansprüche 1,6,10,13,14 und die Beispiele 1 bis 20;
- D2, Ansprüche 1 und 19-21 und die Beispiele 17 und 19;
- D3, Anspruch 1 und die Beispiele 1-3;
- D4, Ansprüche 1 und 6;
- D5, Zusammenfassung.

Damit ist der Gegenstand der Ansprüche 2 und 3 gegenüber der Offenbarung von D1 bis D5 nicht neu. Einzelheiten der Ansprüche, die den genannten Dokumenten nicht direkt entnommen werden können, kann im Hinblick auf diese Dokumente das Vorliegen erfinderischer Tätigkeit nicht zuerkannt werden.

			•
			-

Für die Verwendung nach Anspruch 1, das Verfahren nach Anspruch 4 und das Objekt nach Anspruch 22 ist kein entgegenstehendes Material bekannt geworden. Für den Gegenstand dieser und der davon abhängigen Ansprüche können daher Neuheit und das Vorliegen erfinderischer Tätigkeit anerkannt werden.

zu Punkt VII:

Die Beschreibung steht nicht, wie in Regel 5.1 a) iii) PCT vorgeschrieben, in Einklang mit den Ansprüchen.

			•
			-

PCT/EP00/07317 DF13-14611.2 Deltamed GmbH 29. Oktober 2001

5

PATENTANSPRÜCHE

- 1. Verwendung einer Zusammensetzung, die folgendes enthält:
- (a) 2-99 Gew% mindestens einer Verbindung, die mindestens eine 10 Acrylatgruppe und/oder mindestens eine Methacrylatgruppe und/oder mindestens eine Vinylgruppe und/oder mindestens eine Epoxidgruppe und/oder mindestens eine Oxetangruppe und/oder mindestens eine Acryl-Epoxy-Oligomergruppe und/oder mindestens eine Methacryl-Epoxy-Oligomergruppe enthält, und/oder
- 15 mindestens einer Harzmasse auf der Basis mindestens eines polymerisierbaren Polysiloxans,
 - (b) 0,01-7 Gew% mindestens eines Initiators,
 - (c) 0-5 Gew% mindestens eines Koinitatiors,
- (d) 0-85 Gew% eines oder mehrerer Modifikatoren, wie Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Fliessverbesserern, Thixotropiemitteln, polymeren Verdickern, oxidierend wirkenden Zusatzstoffen, Stabilisatoren und Verzögerern, in einem Verfahren zum Herstellen eines dreidimensionalen Objektes durch aufeinanderfolgendes selektives Verfestigen von
 25 Schichten der Zusammensetzung an dem Ouerschnitt des Objektes
- 25 Schichten der Zusammensetzung an dem Querschnitt des Objekts entsprechenden Stellen unter Einwirkung von Licht.
 - 2. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 zur Herstellung von Modellen, individuell gefertigen
- 30 Einzelprodukten und seriengefertigen Verkaufsprodukten.
 - 3. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 in einem Verfahren der Mikroverfestigung, des Rapid Prototyping, des Foliengießens, der Herstellung von Kunststoffsinterteilen, der
- 35 Mikrostrukturierung, der Photolithographie, der Herstellung von Dentalprodukten, der Herstellung von chirurgischen

Implantaten und/oder der Herstellung von otoplastischen Produkten.

- 4. Verfahren zum Herstellen einer Zahnfüllung durch aufeinanderfolgendes schichtweises Verfestigen einer Zusammensetzung an dem Querschnitt der Füllung in der jeweiligen Schicht entsprechenden Stellen, wobei Zusammensetzung folgendes enthält:
- (a) 2-99 Gew% mindestens einer Verbindung, die mindestens eine 10 Acrylatgruppe und/oder mindestens eine Methacrylatgruppe und/oder mindestens eine Vinylgruppe und/oder mindestens eine Epoxidgruppe und/oder mindestens eine Oxetangruppe und/oder mindestens eine Acryl-Epoxy-Oligomergruppe und/oder mindestens eine Methacryl-Epoxy-Oligomergruppe enthält, und/oder
- 15 mindestens einer Harzmasse auf der Basis mindestens eines polymerisierbaren Polysiloxans,
 - (b) 0,01-7 Gew% mindestens eines Initiators,
 - (c) 0-5 Gew% mindestens eines Koinitatiors,
- (d) 0-85 Gew% eines oder mehrerer Modifikatoren, wie Füllstof-20 fen, Farbstoffen, Pigmenten, Fliessverbesserern, Thixotropiemitteln, polymeren Verdickern, oxidierend wirkenden Zusatzstoffen, Stabilisatoren und Verzögerern.
- 5. Verfahren nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch die 25 Schritte
 - a) Erzeugen eines Computermodells der herzustellenden Füllung,
 - b) Zerlegen des Computermodells in Schichten, die jeweils einem Querschnitt der Füllung entsprechen,
- c) schichtweises Aushärten der Zusammensetzung an dem
 30 Querschnitt der Füllung entsprechenden Stellen unter
 Einwirkung von sichtbarem Licht.
 - 6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine pastenförmige Zusammensetzung verwendet wird.

		-

7. Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der Harzmasse als polymerisierbares Polysiloxan mindestens ein Ormocer enthalten ist.

5

10

15

20

Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Harzmasse eine in Gegenwart von Initiatoren photochemisch oder thermisch härtbare oder selbsthärtende Harzmasse auf der Basis polymerisierbarer Polysiloxane, erhältlich durch hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Ba, Ti, Zr, Al, Sn, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, durch Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit, wobei 1 bis 100 Mol-%, auf der Basis monomerer Verbindungen, aus Silanen der allgemeinen Formel (I), YnSiXmR4-(n+m) (I) in der die Reste X, Y und R gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben : R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, oder NR'2 mit R'= Wasserstoff, Alkyl oder Aryl, 25 Y = ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten 1,4,6-Trioxyaspiro-[4,4]-nonan-Rest enthält, $n = 1,2 \text{ oder } 3, m = 1, 2 \text{ oder } 3, \text{ mit } n+m \le 4,$ und/oder aus Silanen der allgemeinen Formel (II), $\{X_n R_k Si[R^2(A)_1]_{4-(n+k)}\}_x B$

in der die Reste A, R, R² und X gleich oder verschieden sind 30 und folgende Bedeutung haben :

A = O, S, PR', POR', NHC(O)O oder NHC(O)NR', mit R'= Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

B = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich 35 von einer Verbindung B' mit mindestens einer (für 1 = 1 und

A = NHC(0)0 oder NHC(0)NR') bzw. mindestens zwei

.C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoff-Atomen ableitet,
mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

5 R²= Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcar bonyl, Alkoxycarbonyl oder NR'₂, mit R'= Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

n = 1, 2 oder 3, k = 0, 1 oder 2, l = 0 oder 1,

- 10 x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von
 Doppelbindungen in der Verbindung B' minus 1 entspricht, bzw.
 gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B'
 ist, wenn l = l und A für NHC(O) oder NHC(O)NR' steht,
 ausgewählt sind,
- 15 gegebenenfalls Füllstoffe und/oder copolymerisierbare Monomere enthaltend.
- Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch
 gekennzeichnet, dass in der Harzmasse eine aus dem Strukturelement E 2 und mindestens einem der Strukturelemente E 1 und/oder E 3 und/oder E 4 zusammengesetzte Verbindung der allgemeinen Formel

25

30

wobei R_1 einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl- oder einen gegebenenfalls $CH_3-C_3H_7$ -substituierten Phenylrest, R_2 einen CH_2 =CH-, CH_2 = $CHCOO(CH_2)_n$ - oder

			•
			•

$$CH_1 = C - COO(CH_1)_n$$
-Rest
 CH_1

oder R_1 , n 0,1,2 oder 3, und M Titan oder Zirkonium bedeutet, enthalten ist.

5

10. Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Verbindung des Bestandteils (a) in einer Menge von 10-95 Gew% enthält.

10

11. Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung in einem Wellenlängenbereich von 350-700nm aushärtbar ist.

15

12. Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Bestandteil (a) aliphatisches Diurethanmethacrylat, Tetra-ethoxyliertes Bisphenol A 20 Dimethacrylat, aliphatisches Urethanmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, iso-Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Methacrylsäureester, Isobornylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Cyclohexyl-25 methacrylat, n-Hexylmethacrylat, Ethyltriglykolmethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Hydroxyalkylmethacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Alkoxyethylmethacrylat, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylen-30 glykoldimethacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylate, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, 1,12-Dodecandioldimethacrylat, Glycerin-1,3-dimethacrylat, Diurethandimethacrylat, Trimethylolpropantrimethylacrylat, 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-35 ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclo-

		•	

tetrasiloxan, 1,10 Decandiylbis(oxymethylen)-bis(3-ethyloxetan), 1,3,5,7,9-Pentakis-3,5,7,9-pentamethylcyclopentasiloxan, Vinylcyclohexenoxid, Vinylcyclohexendioxid, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat, Bis (2,3-epoxycyclopentyl)ether, 3,4-Epoxy-6-5 methylcyclohexylmethyladipat, 3,4-Epoxycyclohexy-15,5-spiro-3,4-epoxy(cyclohexanmetadioxan), 1,4-Butandiylbis(oxymethylen)-bis(3-ethyloxetan), 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4epoxycyclohexancarboxylat, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(2,1ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)disiloxan, Bis-(3,4-Epoxy-10 cyclohexylmethyl) adipat, Monovinylether, Divinylether, Hydroxyvinylether, Aminovinylether, Trivinylether, Triethylenglycoldivinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, Propenylether von Propylencarbonat, Dodecyl-vinylether, Triethylenglycoldivinylether, Alkyl-vinylether, Ethylenglycol-monovinylether, 15 Diethylenglycoldivinylether, Butandiol-monovinylether, Butandiol-divinylether, Hexandiol-divinylether, Ethylenglycolbutylvinylether, Cyclohexandimethanol-mono-und-divinylether, 2-Ethyl-hexyl-vinylether, Poly-THF-divinylether, Cyclohexylvinylether, tert.-Butyl-vinylether, tert.-Amyl-20 vinylether, Ethylenglycol-divinylether, Diethylenglycolmonovinylether, Hexandiol-monovinylether, Tetraethylenglycoldivinylether, Trimethylolpropan-trivinylether, Aminopropylvinylether und/oder 2-Diethylaminoethyl-vinylether enthält.

25

Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (b) für eine radikalische Hartung Phosphinoxide, Benzoinether, Benzilketale,

Acetophenone, Benzophenone, Thioxanthone, α -Dicarbonyl-30 verbindungen, Bisimidazole, Metallocene, Aryl-tert.-butylperester und/oder Fluorone, für eine kationische Härtung Aryldiazoniumsalze, Arylsulfoniumsalze, Aryliodoniumsalze, Ferroceniumsalze und/oder Phenylphosphonium-benzophenon-Salze

		•

- 14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Phosphinoxid Diphenyl-2,4,6-trimethylbenzoylphosphinoxid, als Benzoinether Benzoin und/oder Benzoin-alkylether, als
- 5 Benzilketale Benzildialkylketale, als Acetophenone α-Hydroxyacetophenone, Dialkoxyacetophenone und/oder α-Aminoacetophenone, als Thioxanthon i-Propylthioxanthon, als α-Dicarbonylverbindung Campherchinon, als Metallocene Titanocene
 und/oder Ferrocene, als Fluorone 5,7-Diiodo-3-butoxy-610 fluorone enthalten sind.
- 15. Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Bestandteil (c) für eine radikalische
 15 Härtung tertiäre Amine, Diaryliodoniumverbindungen, Borate, organische Phosphite und/oder Thioxanthone, für eine kationische Härtung Xanthene, Fluorene, Fluorone und/oder α-Dicarbonylverbindung oder eine Mischung davon enthält.
- 20 16. Verwendung nach Anspluch 15, dadurch gekennzeichnet, dass als tert. Amin N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dihydroxyethylp-toluidin, N,N-Dialkyl-alkyl-anilin und/oder andere strukturverwandte Amine, als Borate Butyrylcholin-triphenylbutyl-borat und/oder andere strukturverwandte Borate enthalten sind.
 - 17. Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Bestandteil (d) einen Anthrachinon Farbstoff enthält.
 - 18. Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Bestandteil (d) als Füllstoff

		•
		•

Siliziumdioxid, pyrogenes Siliziumdioxid, amorphe Kieselsäure, Aluminiumoxid, Keramik, Quarz, gemahlenes Glas, Splitter-polymerisat, Kieselgel, Mineralien, Fasern und/oder Gewebe enthält.

5

10

15

- 19. Verwendung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass als Fasern und/oder Gewebe Glasfasern, Kohlefasern, Textilfasern und/oder Metallfasern einzeln oder in Band-, Matten-, Schlauch- oder Kordelform oder in Form eines Bündels Endlosfasern enthalten sind.
- 20. Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Bestandteil (d) einer oder mehrere der enthaltenen Füllstoffe silanisiert sind.
- 21. Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Bestandteil (d) Hydrochinon,
- 20 Hydrochinonmonomethylether, Brenzkatechin, 2,6-Di-tert.-butyl-4methylphenol enthält.
 - 22. Objekt, das durch die Verwendung nach Anspruch 1 oder durch das Verfahren nach Anspruch 4 hergestellt ist.

		-

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts		ng über die Übermittlung des internationalen erichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit
DF 13-14611.2		achstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
PCT/EP 00/07317	(Tag/Monat/Jahr) 28/07/2000	13/08/1999
Anmelder	<u> </u>	
DELTAMED MEDIZINPRODUKTE GM	IBH	
Dieser internationale Recherchenbericht wurd Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Int		ehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß
Discov internationals Desharehaberiaht umfa	Ot increase 4 Pië	tter.
Dieser internationale Recherchenbericht umfa X Darüber hinaus liegt ihm jew	•	mer. enannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.
Grundlage des Berichts		
	nationale Recherche auf der Grundlag ereicht wurde, sofern unter diesem Pun	e der internationalen Anmeldung in der Sprache ikt nichts anderes angegeben ist.
Die internationale Recherch Anmeldung (Regel 23.1 b)) (e ist auf der Grundlage einer bei der Be durchgeführt worden.	ehörde eingereichten Übersetzung der internationalen
	n Anmeldung offenbarten Nucleotid- u equenzprotokolis durchgeführt worden,	ınd/oder Aminosäuresequenz ist die internationale
) —	dung in Schriflicher Form enthalten ist.	440
zusammen mit der internatio	nalen Anmeldung in computerlesbarer	Form eingereicht worden ist.
bei der Behörde nachträglich	n in schriftlicher Form eingereicht worde	en ist.
bei der Behörde nachträglich	n in computerlesbarer Form eingereicht	worden ist.
	nträglich eingereichte schriftliche Seque m Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde	enzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der e vorgelegt.
Die Erklärung, daß die in con wurde vorgelegt.	nputerlesbarer Form erfaßten Informati	ionen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen,
2. Bestimmte Ansprüche hab	en sich als nicht recherchierbar erw	lesen (siehe Feld I).
3. Mangeinde Einhettlichkeit	der Erfindung (siehe Feld II).	
4. Hinsichtlich der Bezelchnung der Erfin	dung	
wird der vom Anmelder eing	ereichte Wortlaut genehmigt.	
I =	Behörde wie folgt festgesetzt:	
E Linaigháigh das Turassana		
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung	araichta Wartlaut acachmist	
wurde der Wortlaut nach Re	innerhalb eines Monats nach dem Dati	en Fassung von der Behörde festgesetzt. Der um der Absendung dieses internationalen
6. Folgende Abbildung der Zelchnungen is	· ·	entlichen: Abb. Nr1
X wie vom Anmelder vorgesch	lagen	keine der Abb.
weil der Anmelder selbst kei	ne Abbildung vorgeschlagen hat.	<u>—</u>
weil di s Abbildung die Erfi	ndung besser kennzeichnet.	
<u> </u>		

•	·		

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08F2/48 A61K6/083

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08F A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
х	EP 0 897 710 A (ESPE DENTAL AG) 24. Februar 1999 (1999-02-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,6,10,13,14; Beispiele 1-20	1,5-10, 13-19,25
X	DE 41 33 494 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 15. April 1993 (1993-04-15) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,19-21; Beispiele 17,19	1,3, 17-19,25
X	DE 39 03 407 A (BLENDAX WERKE SCHNEIDER CO) 9. August 1990 (1990-08-09) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele 1-3	1,2,4, 17-19,25
X	US 5 925 689 A (MACDONALD JEFFREY R H ET AL) 20. Juli 1999 (1999-07-20) Ansprüche 1,6 	1,5-7

entnehmen	
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf
scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. Oktober 2000	07/11/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Bevollmächtigter Bediensteter Hoffmann, K
(,	

		•						

INTERNATIONALER BECHERCHENBERICHT

Interregales Aktenzeichen
PCT/EP 00/07317

Kategorie°	Ing) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
∖ategone*	Control of the report of the second state of the second se	bett. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 10, 31. Oktober 1997 (1997-10-31) & JP 09 143021 A (KURARAY CO LTD), 3. Juni 1997 (1997-06-03) Zusammenfassung	1
Ρ,Χ	WO 00 21488 A (DEGUSSA ;KARLSRUHE FORSCHZENT (DE)) 20. April 2000 (2000-04-20) Anspruch 1	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intermal Application No PCT/EP 00/07317

cited i	ent document n search report 0897710		Publication date		atent family member(s)	Publication date
EP (0897710					
Er (103//IU	Λ.	24-02-1999	DE	19736471 A	25-02-1999
		Α	24-02-1999	AU	8083898 A	04-03-1999
					2245548 A	21-02-1999
				CA		
				CN	1209313 A	03-03-1999
				JP	11130945 A	18-05-1999
				US	6084004 A	04-07-2000
DE 4	4133494	Α	15-04-1993	AT	184627 T	15-10-1999
				ΑU	2767492 A	03-05-1993
				CA	2120490 A,C	15-04-1993
				DE	69230006 D	21-10-1999
				DE	69230006 T	20-04-2000
				DK	643752 T	20-12-1999
				EP	0643752 A	22-03-1995
				ES	2135417 T	01-11-1999
					3031475 T	31-01-2000
				GR		
				JP	7504157 T	11-05-1995
				PT	100951 A,B	30-11-1993
				WO	9307230 A	15-04-1993
				US	5877232 A	02-03-1999
DE 3	3903407	Α	09-08-1990	AU	641138 B	16-09-1993
				AU	4907590 A	09-08-1990
				CA	2008895 A,C	06-08-1990
				DD	291695 A	11-07-1991
				DE	69018289 D	11-05-1995
				DE	69018289 T	23-11-1995
				DK	381961 T	28-08-1995
				EP	0381961 A	16-08-1990
						16-11-1995
				ES	2076977 T	
				GR	3015698 T	31-07-1995
				HU	56486 A,B	30-09-1991
				ΙE	72492 B	23-04-1997
				JP	2288816 A	28-11-1990
				JP	3001218 B	24-01-2000
				KR	179984 B	20-03-1999
				RU	2050846 C	27-12-1995
				US	5112884 A	12-05-1992
US !	5925689	A	20-07-1999	NONE		
JP (09143021	A	03-06-1997	NONE		
	 0021488	Α	20-04-2000	DE	19846556 A	13-04-2000
WO (

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 22. Februar 2001 (22.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/12679 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 6/083

199 50 284.6

19. Oktober 1999 (19.10.1999)

DE

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/07317

C08F 2/48,

(22) Internationales Anmeldedatum:

28. Juli 2000 (28.07.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(72) Erfinder; und

(DE).

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZIMMERMANN, Michael [DE/DE]; Zehntgasse 10, 65931 Frankfurt (DE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DELTAMED MEDIZINPRODUKTE GMBH

[DE/DE]; Farmstrasse 20a, 64546 Mörfelden-Walldorf

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(74) Anwälte: PRÜFER, Lutz, H. usw.; Harthauser Strasse 25d, 81545 München (DE).

(30) Angaben zur Prioritāt:

199 38 463.0

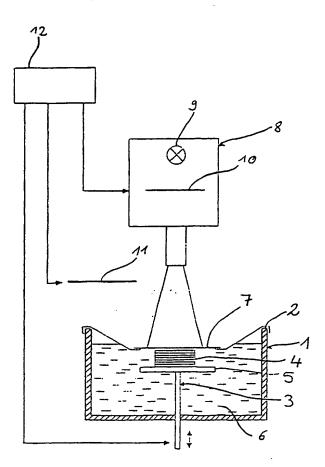
13. August 1999 (13.08.1999) I

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COMPOSITION THAT HARDENS WITH VISIBLE LIGHT AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: MIT SICHTBAREM LICHT AUSHÄRTENDE ZUSAMMENSETZUNG UND DEREN VERWENDUNG



- (57) Abstract: The invention relates to a composition that can be hardened with visible light, comprising (a) 2-99 wt. % of at least one compound containing acrylate and/or methacrylate groups and/or vinyl- and/or epoxide and/or oxetane groups and/or acryl-epoxy-oligomer groups and/or methacryl-epoxy-oligomer groups, and/or at least one resinous compound with a polymeriseable polsiloxane base; (b) 0,01-7 wt. % of at least one initiator, (c) 0-5 wt. % of at least one co-initiator, (d) 0-85 wt. % of one or more modifiers, such as fillers, dyes, pigments, flow improvers, thixotropic agents, polymeric thickeners, oxidising additives, stabilizing agents and retarders.
- (57) Zusammenfassung: Es wird eine mit sichtbarem Licht aushärtende Zusammensetzung angegeben, mit (a) 2-99 Gew.-% mindestens einer Verbindung, die Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen, und/oder Vinyl- und/oder Epoxid- und/oder Oxetangruppen und/oder Acryl-Epoxy-Oligomergruppen und/oder Methacryl-Epoxy-Oligomergruppen enthält, und/oder mindestens einer Harzmasse auf der Basis polymerisierbarer Polysiloxane, (b) 0,01-7 Gew.-% mindestens eines Initiators, (c) 0-5 Gew.-% mindestens eines Koinitiators, (d) 0-85 Gew.-% eines oder mehrerer Modifikatoren, wie Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Fliessverbesserem, Thixotropiemitteln, polymeren Verdickern, oxidierend wirkenden Zusatzstoffen, Stabilisatoren und Verzögerern.

WO 01/12679 A1

		•

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. ational Application No PCT/EP 00/07317

A CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F2/48 A61K6/083

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 $\begin{array}{ll} \text{Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)} \\ IPC 7 C08F A61K \end{array}$

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 897 710 A (ESPE DENTAL AG) 24 February 1999 (1999-02-24) cited in the application claims 1,6,10,13,14; examples 1-20	1,5-10, 13-19,25
X	DE 41 33 494 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 15 April 1993 (1993-04-15) cited in the application claims 1,19-21; examples 17,19	1,3, 17-19,25
X	DE 39 03 407 A (BLENDAX WERKE SCHNEIDER CO) 9 August 1990 (1990-08-09) cited in the application claim 1; examples 1-3	1,2,4, 17-19,25
X	US 5 925 689 A (MACDONALD JEFFREY R H ET AL) 20 July 1999 (1999-07-20) claims 1,6	1,5-7

Y Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 E earlier document but published on or after the international filling date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 October 2000	07/11/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer
NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Hoffmann, K

NTER TIONAL SEARCH REPORT

In. atlonal Application No PCT/EP 00/07317

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Re	evant to claim No.
	1	Į	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 10, 31 October 1997 (1997-10-31) & JP 09 143021 A (KURARAY CO LTD), 3 June 1997 (1997-06-03) abstract		1
P,X	WO 00 21488 A (DEGUSSA ;KARLSRUHE FORSCHZENT (DE)) 20 April 2000 (2000-04-20) claim 1		1
	,		

ir. attonal Application No

		,			PCT/EP 00/07317		
Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date	
EP 0897710	A	24-02-1999	DE	197364	71 A	25-02-1999	
			AU	80838	98 A	04-03-1999	
			CA	22455	48 A	21-02-1999	
			CN	12093	13 A	03-03-1999	
			JP	111309	45 A	18-05-1999	
			US	60840	04 A	04-07-2000	
DE 4133494	A	15-04-1993	AT		27 T	15-10-1999	
			AU	27674		03-05-1993	
			CA		90 A,C	15-04-1993	
			DE	692300		21-10-1999	
			DE	692300		20-04-2000	
			DK		52 T	20-12-1999	
			EP	06437		22-03-1995	
			ES	21354		01-11-1999	
			GR	30314		31-01-2000	
			JP	75041		11-05-1995	
		•	PT		51 A,B	30-11-1993	
			WO	93072		15-04-1993	
			US 	58772	32 A	02-03-1999	
DE 3903407	Α	09-08-1990	AU		38 B	16-09-1993	
			AU	49075		09-08-1990	
			CA		95 A,C	06-08-1990	
			DD	2916		11-07-1991	
			DE	690182		11-05-1995	
			DE	690182		23-11-1995	
			DK		61 T	28-08-1995	
			EP	03819		16-08-1990	
			ES	20769		16-11-1995	
	•		GR	30156	98 1	31-07-1995	
			ĤΩ		86 A,B	30-09-1991	
			ΙE		92 B	23-04-1997	
			JP	22888		28-11-1990 24-01-2000	
			JP	30012		20-03-1999	
			KR		84 B	27-12-1995	
		•	RU US	20508 51128		12-05-1992	
	 -			21170		12-05-1992	
US 5925689	A	20-07-1999	NONE	· ·			
JP 09143021	A	03-06-1997	NONE	•			
WO 0021488	A	20-04-2000	DE	198465		13-04-2000	
			AU	64665	99 A	01-05-2000	

.75

				N. A.A.		•
	·				•	•
		•				
					•	•
						•
				. -		
		•				
				·		
						·.
						٠

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen PCT/EP 00/07317

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08F2/48 A61K6/083

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

COSF A61K IPK 7

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anapruch Nr.
X	EP 0 897 710 A (ESPE DENTAL AG) 24. Februar 1999 (1999-02-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,6,10,13,14; Beispiele 1-20	1,5-10, 13-19,25
X	DE 41 33 494 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 15. April 1993 (1993-04-15) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,19-21; Beispiele 17,19	1,3, 17-19,25
X	DE 39 03 407 A (BLENDAX WERKE SCHNEIDER CO) 9. August 1990 (1990-08-09) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele 1-3	1,2,4, 17-19,25
X	US 5 925 689 A (MACDONALD JEFFREY R H ET AL) 20. Juli 1999 (1999-07-20) Ansprüche 1,6	1,5-7
	-/	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamille
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt worden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 	*T° Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist *X° Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y° Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. Oktober 2000	07/11/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Sevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Hoffmann, K

2



In. Itionales Aktenzeichen PCT/EP 00/07317

00/0/31/
Betr. Anspruch Nr.
1
1
-
-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

In. Lionales Aktenzeichen PCT/EP 00/07317

im Recherchenbericht geführtes Patentdokum		Datum der Veröffentlichung		itglied(er) der Patentfamilie	Datum der V röffentlichung
EP 0897710	A	24-02-1999	DE AU CA CN JP US	19736471 A 8083898 A 2245548 A 1209313 A 11130945 A 6084004 A	25-02-1999 04-03-1999 21-02-1999 03-03-1999 18-05-1999 04-07-2000
DE 4133494	A	15-04-1993	AT AU CA DE DK EP ES GR JP PT WO US	184627 T 2767492 A 2120490 A,C 69230006 D 69230006 T 643752 T 0643752 A 2135417 T 3031475 T 7504157 T 100951 A,B 9307230 A 5877232 A	15-10-1999 03-05-1993 15-04-1993 21-10-1999 20-04-2000 20-12-1999 22-03-1995 01-11-1999 31-01-2000 11-05-1995 30-11-1993 15-04-1993 02-03-1999
DE 3903407	A	09-08-1990	AU CA DD DE DK EP ER HU JP KRU US	641138 B 4907590 A 2008895 A,C 291695 A 69018289 D 69018289 T 381961 T 0381961 A 2076977 T 3015698 T 56486 A,B 72492 B 2288816 A 3001218 B 179984 B 2050846 C 5112884 A	16-09-1993 09-08-1990 06-08-1990 11-07-1991 11-05-1995 23-11-1995 28-08-1995 16-08-1990 16-11-1995 31-07-1995 30-09-1991 23-04-1997 28-11-1990 24-01-2000 20-03-1999 27-12-1995 12-05-1992
US 5925689	Α	20-07-1999	KEIN	VE	
JP 09143021	Α	03-06-1997	KEIN	NE .	
WO 0021488	Α	20-04-2000	DE AU	19846556 A 6466599 A	13-04-2000 01-05-2000

			A desired	
	•			
			. -	
				•
•				•

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 22. Februar 2001 (22.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/12679 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7: A61K 6/083

199 50 284.6

(DE).

(72) Erfinder; und

19. Oktober 1999 (19.10.1999)

DE

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/07317

C08F 2/48,

(22) Internationales Anmeldedatum:

28. Juli 2000 (28.07.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZIMMERMANN, Michael [DE/DE]; Zehntgasse 10, 65931 Frankfurt (DE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DELTAMED MEDIZINPRODUKTE GMBH

[DE/DE]; Farmstrasse 20a, 64546 Mörfelden-Walldorf

(74) Anwälte: PRÜFER, Lutz, H. usw.; Harthauser Strasse 25d, 81545 München (DE).

(30) Angaben zur Priorität:

199 38 463.0

8 }

13. August 1999 (13.08.1999)

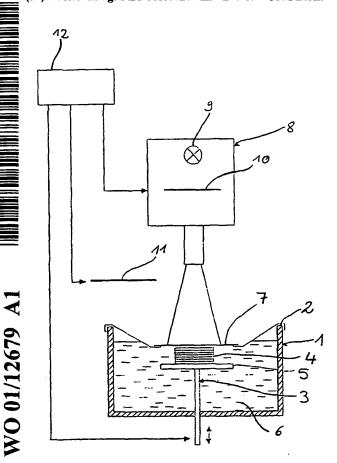
DE

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COMPOSITION THAT HARDENS WITH VISIBLE LIGHT AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: MIT SICHTBAREM LICHT AUSHÄRTENDE ZUSAMMENSETZUNG UND DEREN VERWENDUNG



- (57) Abstract: The invention relates to a composition that can be hardened with visible light, comprising (a) 2-99 wt. % of at least one compound containing acrylate and/or methacrylate groups and/or vinyl- and/or epoxide and/or oxetane groups and/or acryl-epoxy-oligomer groups and/or methacryl-epoxy-oligomer groups, and/or at least one resinous compound with a polymeriseable polsiloxane base; (b) 0,01-7 wt. % of at least one initiator, (c) 0-5 wt. % of at least one co-initiator, (d) 0-85 wt. % of one or more modifiers, such as fillers, dyes, pigments, flow improvers, thixotropic agents, polymeric thickeners, oxidising additives, stabilizing agents and retarders.
- (57) Zusammenfassung: Es wird eine mit sichtbarem Licht aushärtende Zusammensetzung angegeben, mit (a) 2-99 Gew.-% mindestens einer Verbindung, die Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen, und/oder Vinyl- und/oder Epoxidund/oder Oxetangruppen und/oder Acryl-Epoxy-Oligomergruppen und/oder Methacryl-Epoxy-Oligomergruppen enthält, und/oder mindestens einer Harzmasse auf der Basis polymerisierbarer Polysiloxane, (b) 0,01-7 Gew.-% mindestens eines Initiators, (c) 0-5 Gew.-% mindestens eines Koinitiators, (d) 0-85 Gew.-% eines oder mehrerer Modifikatoren, wie Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Fliessverbesserern, Thixotropiemitteln, polymeren Verdickern, oxidierend wirkenden Zusatzstoffen, Stabilisatoren und Verzögerern.



(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.

WO 01/12679 PCT/EP00/07317

Mit sichtbarem Licht aushärtende Zusammensetzung und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft eine mit sichtbarem Licht aushärtende Zusammensetzung und deren Verwendung in einem formgebenden Verfahren.

Mit sichtbarem Licht aushärtende Kunststoffe sind aus der EP 0 897 710 A2 für die Verwendung bei Dentalprodukten bekannt.

Zudem ist es bekannt, in dem formgebenden Verfahren der Stereolithographie mit UV-Licht aushärtende Kunststoffe zu verwenden.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen verbesserten, im sichtbaren Licht aushärtenden Kunststoff anzugeben, der insbesondere für formgebende Verfahren, wie die Mikrophotoverfestigung, für andere Rapid-Prototyping-Verfahren, wie die Stereolithographie oder für die Herstellung von Dentalprodukten geeignet ist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Zusammensetzung nach Anspruch 1, eine Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 17 bis 20, ein Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 24 bzw. einem Objekt nach Anspruch 25.

Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Weitere Merkmale und Zweckmäßigkeiten ergeben sich aus der folgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen der Erfindung anhand der Figur.

Fig. 1

zeigt eine Vorrichtung für das Verfahren der Herstellung eines dreidimensionalen Objektes mittels Mikrophotoverfestigung aus einem erfindungsgemäßen, unter Einwirkung von sichtbarem Licht aushärtenden Kunststoff.

Im folgenden wird die erfindungsgemäße Zusammensetzung anhand eines Ausführungsbeispiels ihrer Verwendung, nämlich des Herstellens eines dreidimensionalen Objektes mittels Mikrophotoverfestigung, erläutert.

Wie aus Figur 1 ersichtlich ist, weist die Vorrichtung einen an seiner Oberseite offenen Behälter 1 mit einem oberen Rand 2 auf. In dem Behälter ist ein Träger 3 zum Tragen eines zu bildenden Objektes 4 mit einer im wesentlichen ebenen und horizontal ausgerichteten Bauplattform 5 angeordnet, die mittels einer Höheneinstellvorrichtung in dem Behälter 1 auf und ab verschoben und positioniert werden kann. Der gesamte Behälter 1 ist bis zu einem Niveau unterhalb des oberen Randes 2 mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Form eines flüssigen, im sichtbaren Licht aushärtenden Kunststoffs 6 gefüllt. In einem vorbestimmten Abstand unterhalb des oberen Randes 2 des Behälters 1 ist eine ebene transparente Platte 7 aus einem für sichtbares Licht transparentem Material derart vorgesehen, daß sie, während der Behälter 1 mit dem flüssigen Kunststoff 6 gefüllt ist, um ein vorbestimmtes Maß in den flüssigen Kunststoff 6 eintaucht.

Oberhalb des Behälters 1 ist eine Belichtungseinrichtung 8 mit einer Lichtquelle 9, wie eine Halogen-, Deuterium-, Plasma-,

Quecksilberdampflampe oder ein Laser, zur Erzeugung von sichtbarem Licht in einem Wellenlängebereich von beispielsweise 350
bis 700 nm vorgesehen. Die Belichtungseinrichtung 8 weist ferner eine Projektionsoptik und eine Maskenerzeugungseinrichtung
und eine Maske 10 für die selektive Belichtung einer jeweiligen
Schicht des zu bildenden dreidimensionalen Objektes 4 in einem
entsprechenden Querschnitt auf. Zwischen der Belichtungseinrichtung 8 und dem Behälter 1 ist eine in den Strahlengang
schwenkbare Blende 11 vorgesehen. Ferner ist eine Steuerung 12
vorgesehen, die so ausgebildet ist, daß sie die Blende 11, die
Maskenerzeugungseinrichtung 10 und die Höheneinstellvorrichtung
des Trägers 3 bzw. der Bauplattform in Abhängigkeit von vorbestimmten Objektdaten steuert.

Bei dem Verfahren zur Herstellung des dreidimensionalen Objektes 4 wird der Behälter 1 mit dem flüssigen, mit sichtbarem Licht aushärtenden Kunststoff 6 gefüllt, und die Bauplattform 5 wird durch die zugehörige Höheneinstellvorrichtung derart verschoben, daß sich zwischen der Oberseite der Bauplattform 5 und der Unterseite der transparenten Platte 7 eine Schicht des flüssigen, mit sichtbarem Licht aushärtenden Kunststoffes 6 in einer vorbestimmten Schichtdicke ausbildet. Danach erfolgt die Belichtung der Kunststoffschicht in einem dem zu bildenden dreidimensionalen Objekt 4 entsprechenden Querschnitt. Anschließend wird die Bauplattform 5 senkrecht nach unten verschoben, um die nächste Schicht des flüssigen lichtaushärtbaren Kunststoffes 6 zwischen der oberen Oberfläche des Objektes 4 und der transparenten Platte 7 auszubilden. Diese Schritte werden sukzessive wiederholt, bis das Objekt 4 in seiner gesamten Höhe ausgebildet ist. Über die Steuerung 12 wird dabei die Maskenerzeugungseinrichtung 10 derart angesteuert, daß die Belichtung mit einer Lichtintensität erfolgt, die ausreicht, die Schicht des flüssigen Kunststoffes 6 zwischen der oberen Oberfläche des Objektes 4 und der transparenten Platte 7 zu durchdringen und mit der darunterliegenden bereits verfestigten Schicht des Objektes 4 zu verbinden.

WO 01/12679

Der Kunststoff 6 besteht aus einer mit bzw. in sichtbarem Licht aushärtenden Zusammensetzung mit

4

- (a) 2-99 Gew% mindestens einer Verbindung, die Acrylatund/oder Methacrylatgruppen, und/oder Vinyl- und/oder Epoxidund/oder Oxetangruppen und/oder Acryl-Epoxy-Oligomergruppen und/oder Methacryl-Epoxy-Oligomergruppen enthält, und/oder mindestens einer Harzmasse auf der Basis polymerisierbarer Polysiloxane, insbesondere Ormocere,
- (b) 0,01-7 Gew% mindestens eines Initiators,
- (c) 0-5 Gew% mindestens eines Koinitiators,
- (d) 0-85 Gew% an Modifikatoren, wie Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Fließverbesserern, Thixotropiemitteln, polymeren Verdickern, oxidierend wirkenden Zusatzstoffen, Stabilisatoren und Verzögerern.

Die Verbindung bzw. die Verbindungen des Bestandteils (a) der

Zusammensetzung, die Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen enthalten, härten im sichtbaren Licht durch radikalische Polymerisation aus. Besonders geeignet sind folgende vernetzbare und nicht vernetzbare Monomere: Aliphatisches Diurethanmethacrylat, Tetra-ethoxyliertes Bisphenol A Dimethacrylat, aliphatisches Urethanmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, iso-Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Methacrylsäureester mit einer Estergruppe aus 1 bis 13 C-Atomen, Isobornylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, Ethyltriglykolmethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Hydroxyalkylmethacrylate mit einer Alkylgruppe aus 1 bis 4 C-Atomen, wie z.B. 2-Hydroxyethylmethacrylat, Alkoxyethylmethacrylat mit einer Alkoxygruppe aus 1 bis 4 C-Atomen, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylate, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4- Butandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, 1,12-Dodecandioldimethacrylat, Glycerin-1,3-dimethacrylat, Diurethandimethacrylat, Trimethylolpropantrimethylacrylat.

Die Epoxid- und/oder eine Oxetangruppen enthaltende Verbindung bzw. Verbindungen des Bestandteiles (a) härten unter Einwirkung sichtbaren Lichtes durch kationische Polymerisation aus. Beispiele dafür sind aliphatische oder aromatische Epoxide, cycloaliphatische Epoxide oder Oxetane, wie 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1ethandiy1-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan, 1,10-Decandiylbis(oxymethylen)bis(3-ethyloxetan), 1,3,5,7,9-Pentakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1.3.5.7.9-pentamethylcyclopentasiloxan, Vinylcyclohexenoxid, Vinylcyclohexendioxid, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat, Bis(2,3-epoxycyclopentyl)ether; 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyladipat, 3,4-Epoxycyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy(cyclohexanmetadioxan), 1,4-Butandiylbis(oxymethylen) bis (3-ethyloxetan), 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)disiloxan und/oder Bis-(3,4-Epoxycyclohexylmethyl)adipat, 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3'-4'-epoxycyclohexancarboxylat.

Die Vinylgruppen enthaltende Verbindung bzw. Verbindungen des Bestandteils (a) der Zusammensetzung, wie beispielsweise Monovinylether, Divinylether, Hydroxyvinylether, Aminovinylether, Trivinylether härten radikalisch und kationisch (meist kationisch) durch Licht aus. Beispiele dafür sind Triethylenglycoldivinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, Propenylether von Propylencarbonat, Dodecyl-vinylether, Triethylenglycoldivinylether, Alkyl-vinylether mit einer Alkylgruppe aus 2 bis 18 C-Atomen, Ethylenglycol-monovinylether, Diethylenglycoldivinylether, Butandiol-monovinylether, Butandiol-divinylether, Hexandiol-divinylether, Ethylenglycol-butyl-vinylether, Cyclohexandimethanol-mono- und -divinylether, 2-Ethyl-hexyl-vinylether, Poly-THF-divinylether, Cyclohexyl-vinylether, Tert.-butylvinylether, Tert.-amyl-vinylether, Ethylenglycol-divinylether, Diethylenglycol-monovinylether, Hexandiol-monovinylether, Tetraethylenglycol-divinylether, Trimethylolpropantrivinylether, Aminopropylvinylether, 2-Diethylaminoethylvinylether.

Die Verbindung bzw. Verbindungen des Bestandteils (a), die Acryl-Epoxy-Oligomergruppen und/oder Methacryl-Epoxy-Oligomergruppen enthält bzw. enthalten, polymerisieren unter Einwirkung sichtbaren Lichts sowohl kationisch als auch radikalisch in Form einer sogenannten Dualhärtung. Die Kombination einer oder mehrerer der oben genannten kationisch polymerisierenden Verbindungen mit einer oder mehreren der oben genannten radikalisch polymerisierenden Verbindungen führt ebenfalls zu der Dualhärtung.

Die Harzmasse bzw. Harzmassen auf der Basis polymerisierbarer Polysiloxane, insbesondere Ormocere enthält bzw. enthalten zum Beispiel Verbindungen wie in den Patenten DE 4133494 C2 oder DE 3903407 A 1 beschrieben. Beispielsweise handelt es sich um eine in Gegenwart von Initiatoren photochemisch oder thermisch härtbare oder selbsthärtende Harzmasse auf der Basis polymerisierbarer Polysiloxane, erhältlich durch hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Ba, Ti, Zr, Al, Sn, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, durch Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit, wobei 1 bis 100 Mol-%, auf der Basis monomerer Verbindungen, aus Silanen der allgemeinen Formel(I),

$Y_n SiX_m R_{4-(n+m)} \qquad (I)$

in der die Reste X,Y und R gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, oder NR'₂ mit

R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

Y = ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten 1,4,6-Trioxyaspiro-[4,4]-nonan-Rest enthält,

7

 $n = 1,2 \text{ oder } 3, m = 1,2 \text{ oder } 3, \text{ mit } n+m \le 4,$

und/oder aus Silanen der allgemeinen Formel (II),

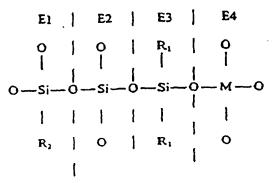
$$\{X_nR_kSi[R^2(A)_1]4-(n+k)\}_xB \qquad (II)$$

in der die Reste A,R,R_2 und X gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

- A = 0,S,PR',POR', NHC(0)O oder NHC(0)NR', mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,
- B = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich
 von einer Verbindung B' mit mindestens einer (für l = l und
 A = NHC(0)0 oder NHC(0)NR') bzw. mindestens zwei
 C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoff-Atomen ableitet, mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,
- R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,
- R2 = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen,
- X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR'2, mit
- R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,
- n = 1, 2, oder 3, k = 0, 1 oder 2, l = 0 oder 1,
- x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' minus 1 entspricht, bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' ist, wenn 1 = 1 und A für NHC(0) oder NHC(0)NR' steht,

ausgewählt sind, gegebenenfalls Füllstoffe und/oder copolymerisierbare Monomere enthaltend.

In einem anderen Beispiel ist in der Harzmasse eine aus dem Strukturelement E 2 und mindestens einem der Strukturelemente : E 1 und/oder E 3 und/oder E 4 zusammengesetzte Verbindung der allgemeinen Formel



wobei R_1 einen Methyl-,Ethyl-,n-Propyl-,Isopropyl- oder einen gegebenenfalls $CH_3-C_3H_7$ -substituierten Phenylrest, R_2 einen $CH_2=CH-$, $CH_2=CHCOO(CH_2)_n-$ oder

$$CH_1 = C - COO(CH_2)_a$$
-Rest
 CH_3

oder R1,n 0,1,2 oder 3, und M Titan oder Zirkonium bedeutet, enthalten. Das molare Verhältnis des Strukturelements E 2 zu den Strukturelementen E 1 und/oder E 3 und/oder E 4 liegt dabei jeweils zwischen 50:1 und 10:1 oder das molare Verhältnis der Strukturelemente E2:E1:E3:E4 liegt bei etwa 25:1:1:1. Die Polymerisation der Polysiloxane erfolgt radikalisch und/oder kationisch.

Als Bestandteil (b) der Zusammensetzung ist bzw. sind im Falle der radikalischen Härtung eine oder mehrere der folgenden, die Polymerisation initiierenden Verbindungen vorgesehen: Phosphinoxide, Acylphosphinoxide, Diphenyl-2,4,6-trimethylbenzoyl-phosphinoxid; Benzoinether, wie Benzoin oder die Benzoin-alkylether; Benzilketale, wie Benzildialkylketal; α-Hydroxyketone; α-Aminoketone; Acetophenone, wie α-Hydroxy-acetophenone, Dialkoxyacetophenone, α-Aminoacetophenone, Benzophenone; Thioxanthone, wie i-Propylthioxanthon; α-Dicarbonylverbindungen, wie Campherchinon; Bisimidazole; Metallocene, wie Titanocene und Ferrocene; Aryl-tert.-butyl-perester; Xanthene; Fluorene; und/oder Fluorone, wie 5,7-Diiodo-3-butoxy-6-fluorone.

Im Falle der kationischen Härtung enthält der Bestandteil (b) der Zusammensetzung als Initiator eine oder mehrere der folgenden Verbindungen: Aryldiazoniumsalze, Arylsulfoniumsalze, Aryliodoniumsalze, Ferroceniumsalze und/oder Phenylphosphoniumbenzophenon-Salze.

Im Falle einer dualhärtenden Verbindung oder Verbindungskombination des Bestandteils (a), ist als Bestandteil (b) eine Kombination einer oder mehrerer der oben genannten, die radikalische Polymerisation initiierenden Verbindungen mit einer oder mehrerer der oben genannten, die kationische Polymerisation initiierenden Verbindungen vorgesehen. Damit kann die dualhärtende Zusammensetzung und/oder gewünschte Eigenschaften eingestellt werden.

Der Bestandteil (c) kann als Koinitiatoren für die radikalische Härtung eine oder mehrere der folgenden Verbindungen enthalten: Tertiäre Amine, vorzugsweise N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin, N,N-Dialkyl-dialkylanilin und andere strukturverwandte Amine, bevorzugt in Kombination mit Initiatoren wie Benzophenonen und α -Dicarbonylverbindungen, wie Campherchinon; Diaryliodoniumverbindungen, bevorzugt in Kombination mit den Fluoron-Initiatoren; Borate, wie beispielsweise Butyrylcholin-triphenylbutyl-borat und andere strukturverwandte Borate; organische Phosphite; Thioxanthone als Sensibilisator für die α -Aminoacetophenon-Initiatoren.

Als Koinitiatoren des Bestandteils (c) können für die kationische Härtung eine oder mehrere der folgenden Verbindungen vorgesehen sein: Xanthene; Fluorene; Fluorone; α -Dicarbonylverbindungen, wie z. B. Campherchinon als Sensibilisator für die Diaryliodonium-Initiatoren.

Im Falle einer dualhärtenden Zusammensetzung kann zusammen mit entsprechenden Initiatoren des Bestandteils (b) als Bestandteil (c) eine Kombination eines oder mehrerer der oben genannten Koinitiatoren für die radikalische Polymerisation mit einem oder mehreren der oben genannten Koinitiatoren für die kationische Polymerisation, wie z.B. eine Kombination von Fluoronen, Diaryliodoniumsalzen, tert. Aminen und/oder Boraten vorgesehen sein.

Der Bestandteil (d) kann mindestens einen Modifikator enthalten, z.B. mindestens ein Pigment und/oder einen Farbstoff wie beispielsweise Anthrachinon, bevorzugt in einer Menge von 0-3 Gew% enthalten. Der Farbstoff/das Pigment wird auf die eingesetzte Lichtquelle, bzw. deren Emissionsspektrum genau abgestimmt. Das

heißt, setzt man eine andere Lichtquelle ein, muß unter Umständen auch der Farbstoff/das Pigment gewechselt werden.

Als geeigneter Füllstoff des Bestandteils (d) der Zusammensetzung kann mindestens einer der folgenden Stoffe vorgesehen sein: Siliziumdioxid, wie pyrogenes Siliziumdioxid und/oder amorphe Kieselsäure, Aluminiumoxid, Keramik, Quarz, gemahlene Gläser, Splitterpolymerisate, Kieselgele und Mineralien. Zur Verbesserung des Verbundes mit den übrigen Bestandteilen der Zusammensetzung kann der Füllstoff mit einem Silan, wie beispielsweise 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan vorbehandelt sein. Die Korngrößen der anorganischen Füllstoffe betragen üblicherweise 0,01-100µm, bevorzugt 0,01-20µm.

Weiterhin können als Füllstoffe Fasern und Gewebe, wie zum Beispiel Glasfaser, Kohlefaser, Textilfaser, Metallfaser eingebettet werden. Dies beinhaltet Fasern und Gewebe einzeln oder in Band-, Matten-, Schlauch- oder Kordelform oder ein Bündel Endlosfasern. Hierbei spielt es keine Rolle, ob der Füllstoff von vornherein im Kunststoff enthalten ist oder ob der Polymerisationsvorgang unterbrochen wird, um beispielsweise eine Glasfasermatte einzulegen. Enthält die Kunststoffzubereitung den Füllstoff, erhält man abhängig vom Füllstoffgehalt eine flüssige, halbfeste bis feste Paste. Halbfeste bzw. feste Pasten werden abweichend von Fig. 1 mit einem Walzensystem auf die definierte Schichtstärke (z.B. 10 - 150 µm) gebracht. Das Einbringen von Füllstoffen ermöglicht eine Vielzahl von weiteren Einsatzgebieten, wie z.B. dentale, otoplastische sowie gesichtsund knochenchirurgische Anwendungen.

Zudem kann der Bestandteil (d) der Zusammensetzung Stabilisatoren, wie Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Brenzkatechin und/oder 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, bevorzugt in einer Menge von 0-5 Gew% enthalten.

In der folgenden Tabelle sind Beispiele einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung genannt.

Bestand -teil	Bezeichnung	Beispiel 1 Gew%	Beispiel 2 Gew%	Beispiel 3 Gew%	Bevorzugter Bereich Gew%
(a)	1,4-Butandioldimethacrylat	29,0	13	29,5	20 – 40
(a)	Aliphatisches Diurethan- methacrylat	35,1	20	35	10 - 50
(a)	Tetra-ethoxyliertes Bisphenol A Dimethacrylat	-	37,7	_	15 – 45
(a)	Aliphatisches Urethan- methacrylat	30,0	25	30	15 – 45
(d)	Anthrachinon-Farbstoff	1,0	0,3	0,6	0,1 ~ 1,5
(c)	Tert. Amin	2,0	2,0	2,0	0,3 - 4
(b)	Acylphosphinoxid	1,0	0,1	1,0	0,05 - 1,0
(b)	Fluoron-Initiator	0,5	0,5	0,5	0,05 - 1,5
(c)	Iodoniumsalz	1,4	1,4	1,4	0,1 - 5

Bei Verwendung der im Beispiel 1 angegebenen Zusammensetzung als Kunststoff 6 in dem oben beschriebenen Verfahren können bei Belichtungszeiten von 4-12 Sekunden Aushärtetiefen von 115-211 μm erhalten werden. Damit ergeben sich mit der oben genannten Anordnung Schichtdicken von 55 - 105 μm . Durch Variation der Kunststoffzusammensetzung werden Schichtdicken von 1 - 250 μm erreicht. Dabei wird eine Halogenlampe verwendet.

Die Zusammensetzung wird durch folgende wesentliche Schritte hergestellt: zunächst werden vorgeschriebene Mengen der Initiatoren, Koinitiatoren, Farbstoffe, Pigmente und Stabilisatoren in einem gering viskosen Teil des Bestandteils (a) der Zusammensetzung, wie beispielsweise in dem Monomer Ethylmethacrylat oder Butandioldimethacrylat gelöst, wobei die entstehende Mischung je nach Löslichkeitsvermögen der verwendeten Bestandteile zwischen 1-36 h bei 20-80°C gerührt werden. Die entstandene Lösung wird anschließend mit dem Rest des Bestandteils (a) der Zusammensetzung in 10-60 Minuten lang gemischt. Zu der entstandenen Lösung werden anschließend gegebenenfalls einer oder mehrere Füllstoffe in kleinen Portionen zugegeben und nach jeder Zugabe intensiv gemischt.

12

Bei der Herstellung können durch die Wahl der Art und der Menge der Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe und Stabilisatoren der Zusammensetzung physikalische Eigenschaften, wie die Härte bzw. Tiefenhärte einer Schicht, das Elastizitätsmodul, die Farbe, die Schichtstärke und die Haltbarkeit des zu bildenden Objektes beeinflußt und wie benötigt eingestellt werden. Ferner können die Initiatoren und/oder Koinitiatoren in verschiedenen Kombinationen eingesetzt werden, um sie gemäß der Art des formgebenden Verfahrens, der dabei verwendeten Lichtquelle und der gewünschten physikalischen Eigenschaften des damit auszubildenden Objektes zu variieren.

Im Falle einer dualhärtenden Zusammensetzung kann die Paßgenauigkeit des auszubildenden Objektes verbessert werden, da beispielsweise im Vergleich zu einer rein radikalisch härtenden Zusammensetzung der Polymerisationsschrumpf und der störende Einfluß einer Sauerstoff-Inhibitionsschicht verringert wird.

Durch genaues Abstimmen der Zusammensetzung des in dem formgebenden Verfahren verwendeten Kunststoffes auf die verwendete Lichtquelle, die Maske, die Art und/oder die Intensität des eingestrahlten Lichtes kann die Dicke einer in dem formgebenden Verfahren zu härtenden Schicht auf die gewünschte Stärke eingestellt werden. Zudem kann durch Zugabe geeigneter Farbstoffe und/oder durch Variation der Konzentrationen der Initiatoren und/oder Koinitiatoren bzw. durch die Wahl und Kombination eines oder mehrerer Initiatoren und/oder eines oder mehrerer Koinitiatoren die Schichtstärke und die Tiefenhärte über die Polymerisationstiefe und die Polymerisationszeit beeinflußt werden.

Der Kunststoff der oben genannten Zusammensetzung kann in dem oben beschriebenen Verfahren zur Ausbildung eines dreidimensionalen Objektes, das heißt bei einer Mikrophotoverfestigung, wie auch bei anderen Rapid-Prototyping-Verfahren, zum Beispiel beim Lasersintern oder in der Stereolithographie verwendet werden.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist nicht auf die Mikrophotoverfestigung bzw. auf die Rapid-Prototyping-

Verfahren beschränkt. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist vielmehr auch bei anderen formgebenden Verfahren, wie z. B. beim Foliengießen von Kunststoffen, bei der Herstellung von Kunststoffsinterteilen oder bei der Mikrostrukturierung, wie z. B. bei der Photolithographie in der Halbleitertechnologie einsetzbar. Zudem ist die erfindungsgemäße Zusammensetzung im dentalen, gesichts- und knochenchirurgischen sowie otoplastischen Bereich zu Herstellung von Inlays, Onlays, Zahnfüllungen, Attachments, Kronen, Brücken, künstlichen Zähnen, Stiftzähnen, Zahnprothesen, Zahnimplantaten, Gesichtsimplantaten, Knochenimplantaten und Hörgeräten (Otoplastik) verwendbar. Demzufolge können sowohl Modelle, als auch individuell angefertige Einzelprodukte oder seriengefertigte Verkaufsprodukte mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellt werden.

Eine spezifische Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist in der Dentaltechnik bei einem Verfahren zum Herstellen von Kunststoff-Inlays gegeben. Bei dem Verfahren wird zunächst mit einer Kamera in bekannter Weise eine Aufnahme eines zu füllenden Hohlraumes eines Zahn angefertigt und ein Computermodell des in den Hohlraum einzusetzenden Inlays erzeugt. Anschließend wird das Computermodell mittels Software in ebene Schichten zerlegt, wobei die so erzeugten Schichtdaten der Steuerung einer oben beschriebenen Mikrophotoverfestigungsanlage zugeführt, wo das Inlay Schicht für Schicht entsprechend den Schichtdaten aufgebaut wird. Durch die gute Auflösung bei dem Verfahren der Mikrophotoverfestigung lassen sich somit Inlays auf präzise Art herstellen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein wie oben beschriebener Kunststoff verwendet, der durch Zugabe von entsprechenden Farbstoffen/Pigmenten zahnfarben ist.

Alternativ kann das Inlay auch durch Verwendung eines durch einen Füllstoffes des Bestandteils (d) pastenförmigen Kunststoffes hergestellt werden, wobei jede Schicht durch Auswalzen des pastenförmiges Material erzeugt wird. Eine besondere Steifigkeit des hergestellten Inlays läßt sich erzielen, wenn der auszuhärtenden Kunststoffmasse Glasfaserbestandteile zugegeben werden. Alternativ kann auch nach der Aushärtung einer oder

WO 01/12679 PCT/EP00/07317

14

mehrerer Kunststoffschichten eine Glasfasermatte dazwischengelegt werden.

PATENTANSPRÜCHE

- 1. Mit sichtbarem Licht aushärtende Zusammensetzung enthaltend
- (a) 2-99 Gew% mindestens einer Verbindung, die mindestens eine Acrylatgruppe und/oder mindestens eine Methacrylatgruppe und/oder mindestens eine Vinylgruppe und/oder mindestens eine Epoxidgruppe und/oder mindestens eine Oxetangruppe und/oder mindestens eine Acryl-Epoxy-Oligomergruppe und/oder mindestens eine Methacryl-Epoxy-Oligomergruppe enthält, und/oder mindestens einer Harzmasse auf der Basis mindestens eines polymerisierbaren Polysiloxans,
- (b) 0,01-7 Gew% mindestens eines Initiators,
- (c) 0-5 Gew% mindestens eines Koinitatiors,
- (d) 0-85 Gew% eines oder mehrerer Modifikatoren, wie Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Fließverbesserern, Thixotropiemitteln, polymeren Verdickern, oxidierend wirkenden Zusatzstoffen, Stabilisatoren und Verzögerern.
- 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Harzmasse als polymerisierbares Polysiloxan mindestens ein Ormocer enthalten ist.
- 3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Harzmasse eine in Gegenwart von Initiatoren photochemisch oder thermisch härtbare oder selbsthärtende Harzmasse auf der Basis polymerisierbarer Polysiloxane, erhältlich durch hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Ba, Ti, Zr, Al, Sn, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, durch Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit, wobei 1 bis 100 Mol-%, auf der Basis monomerer Verbindungen, aus Silanen der allgemeinen Formel(I),

WO 01/12679 PCT/EP00/07317 16

in der die Reste X,Y und R gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, oder NR'2 mit

R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

Y = ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten 1,4,6-Trioxyaspiro-[4,4]-nonan-Rest enthält,

 $n = 1,2 \text{ oder } 3, m = 1,2 \text{ oder } 3, \text{ mit } n+m \leq 4,$

und/oder aus Silanen der allgemeinen Formel (II),

$$\{X_nR_kSi[R^2(A)_1]4-(n+k)\}_xB \qquad (II)$$

in der die Reste A,R,R2 und x gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

- A = O, S, PR', POR', NHC(O)O oder NHC(O)NR', mit R' = Wasserstoff,Alkyl oder Aryl,
- B = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung B' mit mindestens einer (für l = 1 und A = NHC(O)O oder NHC(O)NR') bzw. mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoff-Atomen ableitet, mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

R² = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR', mit

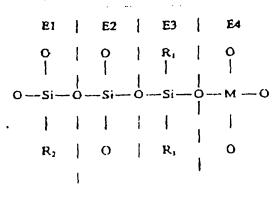
R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

n = 1, 2, oder 3, k = 0, 1 oder 2, l = 0 oder 1,

x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' minus 1 entspricht, bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' ist, wenn l = 1 und A für NHC(0) oder NHC(0)NR' steht,

ausgewählt sind, gegebenenfalls Füllstoffe und/oder copolymerisierbare Monomere enthaltend.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Harzmasse eine aus dem Strukturelemente E 2 und mindestens einem der Strukturelemente E 1 und/oder E 3 und/oder E 4 zusammengesetzte Verbindung der allgemeinen Formel



wobei R_1 einen Methyl-,Ethyl-,n-Propyl-,Isopropyl- oder einen gegebenenfalls $CH_3-C_3H_7$ -substituierten Phenylrest, R_2 einen $CH_2=CH-,CH_2=CHCOO(CH_2)_n$ - oder

$$CH_2 = C - COO(CH_2)_n$$
-Rest

oder R1,n 0,1,2 oder 3, und M Titan oder Zirkonium bedeutet,enthalten ist.

- 5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Verbindung des Bestandteils (a) in einer Menge von 10-95 Gew% enthält.
- 6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung in einem Wellenlängenbereich von 350-700nm aushärtbar ist.
- 7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (a) aliphatisches Diurethanmethacrylat, Tetra-ethoxyliertes Bisphenol A Dimethacrylat, aliphatisches Urethanmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, iso-Propylmethacrylat, Butylmethacrylat,

Sthulbourlmothagrulat Mothagrulasuroog

2-Ethylhexylmethacrylat, Methacrylsäureester, Isobornylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat,

n-Hexylmethacrylat, Ethyltriglykolmethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Hydroxyalkylmethacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Alkoxyethylmethacrylat, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylate, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4- Butandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, 1,12-Dodecandioldimethacrylat, Glycerin-1,3-dimethacrylat, Diurethandimethacrylat, Trimethylolpropantrimethylacrylat, 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan, 1,10-Decandiylbis(oxymethylen)bis(3-ethyloxetan), 1,3,5,7,9-Pentakis(2,1-ethandiy1-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7,9pentamethylcyclopentasiloxan, Vinylcyclohexenoxid, Vinylcyclohexendioxid, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6methylcyclohexancarboxylat, Bis(2,3-epoxycyclopentyl)ether; 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyladipat, 3,4-Epoxycyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy(cyclohexanmetadioxan), 1,4 Butandiylbis(oxymethylen)bis(3-ethyloxetan), 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(2,1ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)disiloxan, Bis-(3,4-Epoxycyclohexylmethyl)adipat, Monovinylether, Divinylether, Hydroxyvinylether, Aminovinylether, Trivinylether, Triethylenglycoldivinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, Propenylether von Propylencarbonat, Dodecyl-vinylether, Triethylenglycoldivinylether, Alkyl-vinylether, Ethylenglycol-monovinylether, Diethylenglycoldivinylether, Butandiol-monovinylether, Butandiol-divinylether, Hexandiol-divinylether, Ethylenglycol-butylvinylether, Cyclohexandimethanol-mono- und -divinylether, 2-Ethyl-hexyl-vinylether, Poly-THF-divinylether, Cyclohexylvinylether, Tert.-butyl-vinylether, Tert.-amyl-vinylether, Ethylenglycol-divinylether, Diethylenglycol-monovinylether, Hexandiol-monovinylether, Tetraethylenglycol-divinylether, Trimethylolpropan-trivinylether, Aminopropylvinylether und/oder 2-Diethylaminoethyl-vinylether enthält.

- 8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (b) für eine radikalische Härtung Phosphinoxide, Benzoinether, Benzilketale, Acetophenone, Benzophenone, Thioxanthone, a-Dicarbonylverbindungen, Bisimidazole, Metallocene, Aryltert.-butyl-perester und/oder Fluorone, für eine kationische Härtung Aryldiazoniumsalze, Arylsulfoniumsalze, Aryliodoniumsalze, Ferroceniumsalze und/oder Phenylphosphonium-benzophenon-Salze oder eine Mischung davon enthält.
- 9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Phosphinoxid Diphenyl-2,4,6-trimethylbenzoyl-phosphinoxid, als Benzoinether Benzoin und/oder Benzoin-alkylether, als Benzilketale Benzildialkylketale, als Acetophenone α -Hydroxy-acetophenone, Dialkoxyacetophenone und/oder α -Aminoacetophenone, als Thioxanthon i-Propylthioxanthon, als α -Dicarbonylverbindung Campherchinon, als Metallocene Titanocene und/oder Ferrocene, als Fluorone 5,7-Diiodo-3-butoxy-6-fluorone enthalten sind.
- 10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (c) für eine radikalische Härtung tertiäre Amine, Diaryliodoniumverbindungen, Borate, organische Phosphite und/oder Thioxanthone, für eine kationische Härtung Xanthene, Fluorene, Fluorene und/oder α -Dicarbonylverbindung
- 11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als tert. Amin N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin, N,N-Dialkyl-alkyl-anilin und/oder andere struktur-

oder eine Mischung davon enthält.

verwandte Amine, als Borate Butyrylcholin-triphenylbutyl-borat und/oder andere strukturverwandte Borate enthalten sind.

- 12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (d) einen Anthrachinon-Farbstoff enthält.
- 13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (d) als Füllstoff Silizium-dioxid, pyrogenes Siliziumdioxid, amorphe Kieselsäure, Aluminiumoxid, Keramik, Quarz, gemahlenes Glas, Splitterpolymerisat, Kieselgel, Mineralien, Fasern und/oder Gewebe enthält.
- 14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Fasern und/oder Gewebe Glasfasern, Kohlefasern, Textilfasern und/oder Metallfasern einzeln oder in Band-, Matten-, Schlauch- oder Kordelform oder in Form eines Bündels Endlosfasern enthalten sind.
- 15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß einer oder mehrere der enthaltenen Füllstoffe silanisiert sind.
- 16. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (d) Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Brenzkatechin, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol enthält.
- 17. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in einem formgebenden Verfahren.
- 18. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Herstellung von Modellen, individuell gefertigen Einzelprodukten und seriengefertigen Verkaufsprodukten.
- 19. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in einem Verfahren der Mikroverfestigung, des Rapid-Prototypings, des Foliengießens, der Herstellung von Kunst-

stoffsinterteilen, der Mikrostrukturierung, der Photolithographie, der Herstellung von Dentalprodukten, der Herstellung von chirurgischen Implantaten und/oder der Herstellung von otoplastischen Produkten.

- 20. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in einem Verfahren zum Herstellen eines dreidimensionalen Objektes durch aufeinanderfolgendes selektives Verfestigen von Schichten der Zusammensetzung an dem Querschnitt des Objekts entsprechenden Stellen unter Einwirkung von sichtbarem Licht.
- 21. Verfahren zum Herstellen einer Zahnfüllung durch aufeinanderfolgendes schichtweises Verfestigen einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, an dem Querschnitt der Füllung in der jeweiligen Schicht entsprechenden Stellen.
- 22. Verfahren nach Anspruch 21, gekennzeichnet durch die Schritte
- a) Erzeugen eines Computermodells der herzustellenden Füllung,
- b) Zerlegen des Computermodells in Schichten, die jeweils einem Querschnitt der Füllung entsprechen,
- c) Schichtweises Aushärten der Zusammensetzung an dem Querschnitt der Füllung entsprechenden Stellen unter Einwirkung von sichtbarem Licht.
- 23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß eine pastenförmige Zusammensetzung verwendet wird.
- 24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusammensetzung Glasfaserbestandteile beigemischt werden.
- 25. Objekt, das durch Aushärten der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 mittels sichtbarem Licht hergestellt ist.

		•
		·
·		
		·

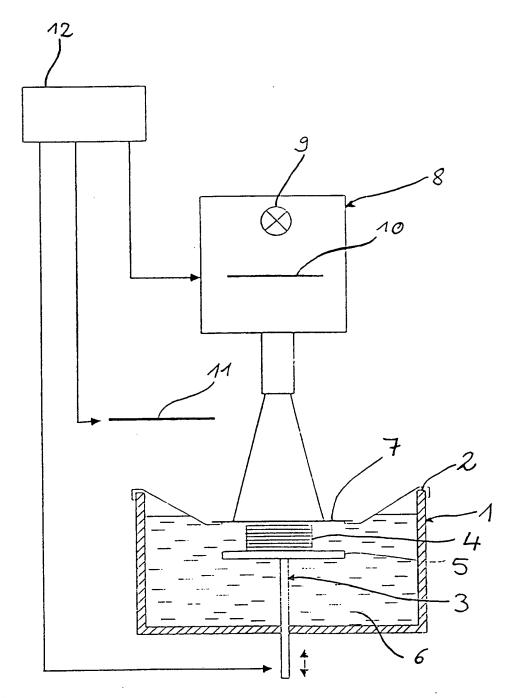


Fig.1

		•
		٠
		,

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

in. ational Application No

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F2/48 A61K6/083

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) $IPC \ 7 \quad COSF \quad A61K$

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMEN 12 CONSIDERE	D IO DE MELEVANI	

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Х	EP 0 897 710 A (ESPE DENTAL AG) 24 February 1999 (1999-02-24) cited in the application claims 1,6,10,13,14; examples 1-20	1,5-10, 13-19,25
X	DE 41 33 494 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 15 April 1993 (1993-04-15) cited in the application claims 1,19-21; examples 17,19	1,3, 17-19,25
X	DE 39 03 407 A (BLENDAX WERKE SCHNEIDER CO) 9 August 1990 (1990-08-09) cited in the application claim 1; examples 1-3	1,2,4, 17-19,25
X	US 5 925 689 A (MACDONALD JEFFREY R H ET AL) 20 July 1999 (1999-07-20) claims 1,6	1,5-7
	-/	

Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 October 2000	07/11/2000
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Hoffmann, K

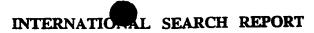
2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. stional Application No
PCT/EP 00/07317

C.(Continu	MION) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °		Relevant to claim No.	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 10, 31 October 1997 (1997-10-31) & JP 09 143021 A (KURARAY CO LTD), 3 June 1997 (1997-06-03) abstract		1
P,X	abstract WO 00 21488 A (DEGUSSA ;KARLSRUHE FORSCHZENT (DE)) 20 April 2000 (2000-04-20) claim 1		

2



Information on patent family members

ir. attonal Application No PCT/EP 00/07317

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication dat
EP 0897710	A	24-02-1999	DE 19736471 A	25-02-1999
Li 003//10	••	2. 02 1555	AU 8083898 A	04-03-1999
			CA 2245548 A	21-02-1999
			CN 1209313 A	03-03-1999
			JP 11130945 A	18-05-1999
			US 6084004 A	04-07-2000
DE 4133494	Α	15-04-1993	AT 184627 T	15-10-1999
			AU 2767492 A	03-05-1993
			CA 2120490 A,C	15-04-1993
			DE 69230006 D	21-10-1999
			DE 69230006 T	20-04-2000
			DK 643752 T	20-12-1999
			EP 0643752 A	22-03-1995
			ES 2135417 T	01-11-1999
			GR 3031475 T	31-01-2000
			JP 7504157 T	11-05-199
			PT 100951 A,B	30-11-1993
			WO 9307230 A	15-04-1993
			US 5877232 A	02-03-1999
DE 3903407	Α	09-08-1990	AU 641138 B	16-09-1993
			AU 4907590 A	09-08-1990
			CA 2008895 A,C	06-08-1990
			DD 291695 A	11-07-1993
			DE 69018289 D	11-05-199!
			DE 69018289 T	23-11-199
			DK 381961 T	28-08-199!
			EP 0381961 A	16-08-1990
			ES 2076977 T	16-11-1999
			GR 3015698 T	31-07-199
			HU 56486 A,B	30-09-1991
			IE 72492 B	23-04-1997
			JP 2288816 A	28-11-1990
			JP 3001218 B	24-01-2000
			KR 179984 B	20-03-1999
			RU 2050846 C	27-12-199
			US 5112884 A	12-05-1992
US 5925689	A	20-07-1999	NONE	
JP 09143021	A	03-06-1997	NONE	····
WO 0021488	A	20-04-2000	DE 19846556 A AU 6466599 A	13-04-2000 01-05-2000

		. •

INTERNATIONALER RECERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen PCT/EP 00/07317

a. Klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 7 C08F2/48 A61K6/083

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) $IPK\ 7\ C08F\ A61K$

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WE	. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile					
X	EP 0 897 710 A (ESPE DENTAL AG) 24. Februar 1999 (1999-02-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,6,10,13,14; Beispiele 1-20	1,5-10, 13-19,25				
X	DE 41 33 494 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 15. April 1993 (1993-04-15) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,19-21; Beispiele 17,19	1,3, 17-19,25				
X	DE 39 03 407 A (BLENDAX WERKE SCHNEIDER CO) 9. August 1990 (1990-08-09) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele 1-3	1,2,4, 17-19,25				
X	US 5 925 689 A (MACDONALD JEFFREY R H ET AL) 20. Juli 1999 (1999-07-20) Ansprüche 1,6 -/	1,5-7				

X Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentfamilie
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* äiteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	 *T° Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätadatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X° Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y° Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&° Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 19. Oktober 2000	07/11/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevoltmächtigter Bediensteter
NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Hoffmann, K

2

INTERNATIONALER-RECHERCHENBERICHT

In. Itionales Aktenzeichen PCT/EP 00/07317

		P 00/07317	
	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 10, 31. Oktober 1997 (1997-10-31) & JP 09 143021 A (KURARAY CO LTD), 3. Juni 1997 (1997-06-03) Zusammenfassung	1	
P,X	WO 00 21488 A (DEGUSSA ;KARLSRUHE FORSCHZENT (DE)) 20. April 2000 (2000-04-20) Anspruch 1		

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In. dionales Aktenzeichen PCT/EP 00/07317

lm Recherchenberic geführtes Patentdoku		Datum der V röffentlichung		iitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0897710	A	24-02-1999	DE	19736471 A	25-02-1999
EL 003//10	^	24-02-1999	AU	8083898 A	04-03-1999
			CA	2245548 A	21-02-1999
			CN	1209313 A	03-03-1999
			JP	11130945 A	18-05-1999
			US	6084004 A	04-07-2000
DE 4133494	Α	15-04-1993	AT	184627 T	15-10-1999
			AU	2767492 A	03-05-1993
			CA	2120490 A,C	15-04-1993
			DE	69230006 D	21-10-1999
			DE	69230006 T	20-04-2000
			DK	643752 T	20-12-1999
			EP	0643752 A	22-03-1995
			ES	2135417 T	01-11-1999
			GR		31-01-2000
			JP		-
					11-05-1995
			PT	100951 A,B	30-11-1993
			WO	9307230 A	15-04-1993
			US	5877232 A	02-03-1999
DE 3903407	Α	09-08-1990	ΑU	641138 B	16-09-1993
			AU	4907590 A	09-08-1990
			CA	2008895 A,C	06-08-1990
			DD	291695 A	11-07-1991
			DE	69018289 D	11-05-1995
			DE	69018289 T	23-11-1995
			DK	381961 T	28-08-1995
			EP	0381961 A	16-08-1990
			Ë\$	2076977 T	16-11-1995
			GR	3015698 T	31-07-1995
			HÜ	56486 A,B	30-09-1991
			IE	72492 B	23-04-1997
			JP		
				2288816 A	28-11-1990
			JP	3001218 B	24-01-2000
			KR	179984 B	20-03-1999
			RU	2050846 C	27-12-1995
			US 	5112884 A	12-05-1992
US 5925689	Α	20-07-1999	KEIN	VE	
JP 09143021	Α	03-06-1997	KEIN	VE	
WO 0021488	Α	20-04-2000	DE	19846556 A	13-04-2000
			AU	6466599 A	01-05-2000

`* 1

PCT

REQUEST

For receiving Office use only
International Application No.
International Filing Date
Name of receiving Office and "PCT International Application"

	international Filing Date			
The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.	Name of receiving Office and "PCT International Application"			
	Applicant's or agent's file (if desired) (12 characters m	e reference DF 13-14611.2		
Box No. I TITLE OF INVENTION COMPOSITION WHICH CURES USING VISIBLE LIC	GHT AND ITS USE			
Box No. II APPLICANT				
Name and address: (Family name followed by given name; for a designation. The address must include postal code and name of cot address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country of residence is indicated below.)	legal entity, full official untry. The country of the y) of residence if no State	This person is also inventor.		
DELTAMED Medizinprodukte GmbH		Telephone No.		
Farmstraße 20a		Facsimile No.		
64546 Mörfelden-Walldorf Germany		Teleprinter No.		
State (that is, country) of nationality: Germany	State (that is, country) of Germany	residence:		
This person is applicant for the purposes of: all designated the United States **Table 1.5		United States America only the States indicated in the Supplemental Box		
Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURT	HER) INVENTOR(S)			
Name and address: (Family name followed by given name; for a designation. The address must include postal code and name of cou address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country of residence is indicated below.)	legal entity, full official intry. The country of the s) of residence if no State	This person is:		
ZIMMERMANN, Michael Zehntgasse 10		applicant and inventor		
65931 Frankfurt Germany	<i>:</i>	inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)		
State (that is, country) of nationality: Germany	State (that is, country) of Germany	residence:		
This person is applicant all designated all designated for the purposes of:		United States		
Further applicants and/or (further) inventors are indicated of	on a continuation sheet.			
Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE	; OR ADDRESS FOR C	ORRESPONDENCE		
The person identified below is hereby/has been appointed to act of the applicant(s) before the competent International Authorities		gent common representative		
Name and address: (Family name followed by given name; for a designation. The address must include postal coperation. PRÜFER, Lutz H.	n legal entity, full official ode and name of country.)	Telephone No. 089/640 640		
PRÜFER & PARTNER GbR		Facsimile No.		
Patentanwälte Harthauser Straße 25d		089/642 22 38		
81545 München		Teleprinter No.		
Address for correspondence: Mark this check-box where	no agent or common repres	entative is/has been appointed and the		
space above is used instead to indicate a special address to				

Form PCT/RO/101 (first sheet) (July 1998; reprint January 2001)

See Notes to the request form

		•

Supplemental Box If the Supplemental Box is not used, this sheet should not be included in the request.

- 1. If, in any of the Boxes, the space is insufficient to furnish all the information: in such case, write "Continuation of Box No. ..." [indicate the number of the Box] and furnish the information in the same manner as required according to the captions of the Box in which the space was insufficient, in particular:
- (i) if more than two persons are involved as applicants and/or inventors and no "continuation sheet" is available: in such case, write "Continuation of Box No. III" and indicate for each additional person the same type of information as required in Box No. III. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below:
- (ii) if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the indication "the States indicated in the Supplemental Box" is checked: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" (as the case may be), indicate the name of the applicant(s) involved and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is applicant;
- (iii) if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the inventor or the inventor/applicant is not inventor for the purposes of all designated States or for the purposes of the United States of America: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the inventor(s) and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is inventor;
- (iv) if, in addition to the agent(s) indicated in Box No. IV, there are further agents: in such case, write "Continuation of Box No. IV" and indicate for each further agent the same type of information as required in Box No. IV;
- (v) if, in Box No. V, the name of any State (or OAPI) is accompanied by the indication "patent of addition," or "certificate of addition," or if, in Box No. V, the name of the United States of America is accompanied by an indication "continuation" or "continuation-in-part": in such case, write "Continuation of Box No. V" and the name of each State involved (or OAPI), and after the name of each such State (or OAPI), the number of the parent title or parent application and the date of grant of the parent title or filing of the parent application;
- (vi) if, in Box No. VI, there are more than three earlier applications whose priority is claimed: in such case, write "Continuation of Box No. VI" and indicate for each additional earlier application the same type of information as required in Box No. VI;
- (vii) if, in Box No. VI, the earlier application is an ARIPO application: in such case, write "Continuation of Box No. VI", specify the number of the item corresponding to that earlier application and indicate at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property or one Member of the World Trade Organization for which that earlier application was filed.
- 2. If, with regard to the precautionary designation statement contained in Box No. V, the applicant wishes to exclude any State(s) from the scope of that statement: in such case, write "Designation(s) excluded from precautionary designation statement" and indicate the name or two-letter code of each State so excluded.
- 3. If the applicant claims, in respect of any designated Office, the benefits of provisions of the national law concerning non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty: in such case, write "Statement concerning non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty" and furnish that statement below.

Continuation of Box No. IV:

MATERNE, Dr. Jürgen HOFER, Dr. Dorothea

PRÜFER & PARTNER GbR Patentanwälte Harthauser Straße 25d 81545 München

Tel.: 089/640 640 Telefax: 089/642 22 38

 $\frac{1}{\sqrt{1+\frac{1}{2}}}\frac{\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{1}{2}}}\frac{\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{1}{2}}}{\sqrt{1+\frac{1}{2}}}\frac{\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{1}{2}}}{\sqrt{1+\frac{1}{2}}}\frac{\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{1}{2}}}{\sqrt{1+\frac{1}{2}}}\frac{\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{1}{2}}}\frac{\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{1}{2}}}{\sqrt{1+\frac{1}{2}}}\frac{\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{1}{2}}}\frac{\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{1}{2}}}\frac{\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{1}{2}}}\frac{\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{1}{2}}}\frac{\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{1}{2}}}\frac{\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{1}{2}}}\frac{\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{1}{2}}}\frac{\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{1}{2}}}\frac{\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{1}{2}}}\frac{\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{1}{2}}}\frac{\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{1}{2}}}\frac{\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{1}{2}}}\frac{\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{1}{2}}}\frac{\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{1}{2}}}\frac{\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{1}{2}}}\frac{\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{1}2}}\frac{\frac{1}{2}\sqrt{1$

17

		-
		· 😽 👉
	•	

Box No	V DESIGNATION OF STATES						
	lowing designations are hereby made under Rule 4.9(a) (n	nark	the ap	plicable check-boxes; at least one must be marked):			
. ~	al Patent						
☐ AP	AP ARIPO Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, MZ Mozambique, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ United Republic of Tanzania, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT						
□ EA	Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY B RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan Convention and of the PCT	eları , and	us, K o lany o	G Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, ther State which is a Contracting State of the Eurasian Patent			
K EP	European Patent: AT Austria, BE Belgium, CH a DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB U	nite	d Kin	vitzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, gdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, cey, and any other State which is a Contracting State of the			
	European Patent Convention and of the PCT						
∐ OA	GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, l other State which is a member State of OAPI and a Contra	MR cting	Maur g State	Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, itania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any of the PCT (if other kind of protection or treatment desired,			
Nationa	al Patent (if other kind of protection or treatment desired, spec						
ПАЕ	United Arab Emirates	_	т С	Calus I scala			
	Antigua and Barbuda	_		Saint Lucia Sri Lanka			
	Albania	_		Liberia			
=	Armenia		LS	Lesotho			
_	Austria	_	LT	Lithuania			
=	Australia		LU				
	Azerbaijan	_		Luxembourg			
	Bosnia and Herzegovina	=		Latvia			
	Barbados			Morocco			
	Bulgaria			Republic of Moldova			
	Brazil			Madagascar			
	Belarus	_		The former Yugoslav Republic of Macedonia			
	Belize			Mongolia			
= -				Malawi			
	Canada	_		Mexico			
	and LI Switzerland and Liechtenstein			Mozambique			
_	China			Norway			
_	Costa Rica	_		New Zealand			
	Cuba	=	PL	Poland			
_	Czech Republic	_	PT	Portugal			
	Germany	=	RO	Romania			
	Denmark		RU	Russian Federation			
_	Dominica	=	SD	Sudan			
_	Algeria		SE	Sweden			
	Estonia		SG	Singapore			
□ ES	Spain		SI	Slovenia			
□ FI	Finland		SK	Slovakia			
	United Kingdom		SL	Sierra Leone			
	Grenada		TJ	Tajikistan			
E .	Georgia			Turkmenistan			
☐ CH	Ghana		TR	Turkey			
==	Gambia		TT	Trinidad and Tobago			
	Croatia	_		United Republic of Tanzania			
l —	Hungary		UA	Ukraine			
□ ID	Indonesia		UG	Uganda			
□IL	Israel	X	US	United States of America			
	India		$\mathbf{U}\mathbf{Z}$	Uzbekistan			
☐ IS	Iceland		VN	Viet Nam			
k JP	Japan		Y.U	Yugoslavia			
□ KE	Kenya		ZA	South Africa			
□ KG	Kyrgyzstan		$\mathbf{Z}\mathbf{W}$	Zimbabwe			
	Democratic People's Republic of Korea	Ch	eck-b	ox reserved for designating States which have become			
	Republic of Korea	par	ty to 1	the PCT after issuance of this sheet:			
	Kazakhstan						
designat from the	ions which would be permitted under the PCT except any e scope of this statement. The applicant declares that the	des ose a	ignati additio	e above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other on(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded anal designations are subject to confirmation and that any priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant			
	piration of that time limit. (Confirmation (including fees) must						

•	

Box No. VI PRIORITY C	LAIM			Further price	ority claims are indicated	in the Supplemental Box.	
Filing date		Number			Where earlier applicat		
of earlier application (day/month/year)	of ear	lier application	on	national application: country	regional application:*		
item (1) 13/08/1999	19	9 38 463.0)	Germany			
item (2) 19/10/1999	19	9 50 284.6	i	Germany			
item (3)							
The receiving Office is req of the earlier application(s purposes of the present int	(only if	the earlier o	ipplic	cation was filed with the	Office which for the		
* Where the earlier application is a Convention for the Protection of In				C 35 7	· · ·	e country party to the Paris	
Box No. VII INTERNATIO					ed (Rule 4.10(b)(II)). See Si	ірріетепіаі вох.	
Choice of International Search	ing Auth	ority (ISA)	Req			to that search (if an earlier tional Searching Authority):	
competent to carry out the internet the Authority chosen; the two-letter			Date	e (day/month/year)	Number	Country (or regional Office)	
ISA/	LANG	U. CE OF		NO.			
This international application co							
the following number of sheet	s:	1. 🗷 fee c		Il application is accompar	iled by the item(s) mark	ed below:	
request :	4						
description (excluding sequence listing part) :	14	2. separate signed power of attorney					
claims :	7	 3. □ copy of general power of attorney; reference number, if any: 4. □ statement explaining lack of signature 					
abstract :	1			ocument(s) identified in B		1) + (2)	
drawings :	1	_	-	octament(s) identified in B) · (2)	
sequence listing part	}					r other biological material	
of description :				and/or amino acid seque	•	ū	
Total number of sheets:	27			cify): Cheque	nee nating in computer 1	cadable form	
Figure of the drawings which should accompany the abstract:			Laı	nguage of filing of the ernational application:	German		
Box No. IX SIGNATURE		ICANT OR					
Next to each signature, indicate the nan					ıs (if such capacity is not obvi	ous from reading the request).	
signed: Hofer	_						
Professional Representat	ive						
Date of actual receipt of the	nurnorte		or re	ceiving Office use only		2. Drawings:	
international application:	purportet	•				Z. Didwings.	
 Corrected date of actual received papers or drawn the purported international a 	awings co	mpleting				received:	
Date of timely receipt of the corrections under PCT Artic						not received:	
5. International Searching Authority (if two or more are competer		A /			al of search copy delayed th fee is paid.	d	
		For	Inter	national Bureau use only			
Date of receipt of the record co by the International Bureau:	ру			,			

		• · ·
	·	

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM

Absender:

MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

An:	,		PCT
Prüfer, Lutz H. Harthauser Strasse 25d D-81545 München ALLEMAGNE Eing. 2	: Nov. 2001	DES INTER	G ÜBER DIE ÜBERSENDUNG NATIONALEN VORLÄUFIGEN ÜFUNGSBERICHTS (Regel 71.1 PCT)
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts DF 13-14611.2		,	WICHTIGE MITTEILUNG
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07317	Internationales Anmelded 28/07/2000	latum (Tag/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 13/08/1999
Anmelder DELTAMED MEDIZINPRODUKTE	GMBH		

- 1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
- 2. Eine Kopie des Berichts wird gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
- 3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amts wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde

Europäisches Patentamt
 D-80298 München

Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d

Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Aperribay, I

Tel. +49 89 2399-8154



	•
	•

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07317

I.	Gru	ndla	aae	des	Ber	ichts
----	-----	------	-----	-----	-----	-------

		•										
1.	Au ein	Hinsichtlich der Bestandteile der internationalen Anmeldung (<i>Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)): Beschreibung, Seiten:</i>										
	1-1	4	ursprüngliche Fassung									
	Pa	Patentansprüche, Nr.:										
	1-2	2	eingegangen am	30/10/2001	mit Schreiben vom	29/10/2001						
	Zei	Zeichnungen, Blätter:										
	1		ursprüngliche Fassung									
2.	 Hinsichtlich der Sprache: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist. Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um 											
	die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (n Regel 23.1(b)).											
☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).												
		die Sprache der Ü ist (nach Regel 55	bersetzung, die für die Zwecke .2 und/oder 55.3).	der internation	nalen vorläufigen Prüf	ung eingereicht worden						
3.		nsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die ternationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:										
in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.												
		zusammen mit der	arer Form eingereicht	worden ist.								
		bei der Behörde na	icht worden ist.									
	 Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt. 											
		•	die in computerlesbarer Form entsprechen, wurde vorgelegt.	erfassten Info	rmationen dem schrift	lichen						
4.	Auf	grund der Änderung	gen sind folgende Unterlagen fo	ortgefallen:								

		•	•
			•
			•
•			

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07317

=

		Beschreibung,	Seiten:			
	\boxtimes	Ansprüche,	Nr.:	23-25		
		Zeichnungen,	Blatt:			
5. 🖾 .		Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).				
		(Auf Ersatzblätter, di beizufügen). siehe Beiblatt	e solche Änderu	ngen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen;sie sind diesem Bericht		

- 6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:
- V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- 1. Feststellung

Neuheit (N) Ja: Ansprüche 1,4-22

Nein: Ansprüche 2,3

Erfinderische Tätigkeit (ET) Ja: Ansprüche 1,4-22

Nein: Ansprüche 2,3

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) Ja: Ansprüche 1-22

Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist: siehe Beiblatt

•		•
		•
		-
		•
		•

zu Punkt I:

Die in Anspruch 1 vorgenommene Streichung des Merkmals "sichtbar" in dem Ausdruck "unter Einwirkung von sichtbarem Licht" ist unzulässig, da der allgemeinere Ausdruck "unter Einwirkung von Licht" nicht ursprünglich offenbart ist. Es handelt sich hier um eine unzulässige Erweiterung.

zu Punkt V:

Die folgenden Dokumente enthalten relevantes Material:

- D1: EP-A-0 897 710 (ESPE DENTAL AG), in der Anmeldung erwähnt
- D2: DE 41 33 494 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG), in der Anmeldung erwähnt
- D3: DE 39 03 407 A (BLENDAX WERKE SCHNEIDER CO), in der Anmeldung erwähnt
- D4: US-A-5 925 689 (MACDONALD JEFFREY R H ET AL)
- D5: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 10 & JP 09 143021 A (KURARAY CO LTD), 3. Juni 1997.

Mit sichtbarem Licht aushärtende Zusammensetzungen, wie sie in Anspruch 1 definiert sind und ihre Verwendungen nach den Ansprüchen 2 und 3 sind dem Fachmann bestens bekannt, vergleiche

- D1, Ansprüche 1,6,10,13,14 und die Beispiele 1 bis 20;
- D2, Ansprüche 1 und 19-21 und die Beispiele 17 und 19;
- D3, Anspruch 1 und die Beispiele 1-3;
- D4, Ansprüche 1 und 6;
- D5, Zusammenfassung.

Damit ist der Gegenstand der Ansprüche 2 und 3 gegenüber der Offenbarung von D1 bis D5 nicht neu. Einzelheiten der Ansprüche, die den genannten Dokumenten nicht direkt entnommen werden können, kann im Hinblick auf diese Dokumente das Vorliegen erfinderischer Tätigkeit nicht zuerkannt werden.

			:	
			;	
				•

Für die Verwendung nach Anspruch 1, das Verfahren nach Anspruch 4 und das Objekt nach Anspruch 22 ist kein entgegenstehendes Material bekannt geworden. Für den Gegenstand dieser und der davon abhängigen Ansprüche können daher Neuheit und das Vorliegen erfinderischer Tätigkeit anerkannt werden.

zu Punkt VII:

Die Beschreibung steht nicht, wie in Regel 5.1 a) iii) PCT vorgeschrieben, in Einklang mit den Ansprüchen.

			•	•
				•
		•		
	•			

FP00073

30-10-2001

PCT/EP00/07317 DF13-14611.2 Deltamed GmbH 29. Oktober 2001

5

30

35

PATENTANSPRÜCHE

- Verwendung einer Zusammensetzung, die folgendes enthält:
- (a) 2-99 Gew% mindestens einer Verbindung, die mindestens eine 10 Acrylatgruppe und/oder mindestens eine Methacrylatgruppe und/oder mindestens eine Vinylgruppe und/oder mindestens eine Epoxidgruppe und/oder mindestens eine Oxetangruppe und/oder mindestens eine Acryl-Epoxy-Oligomergruppe und/oder mindestens eine Methacryl-Epoxy-Oligomergruppe enthält, und/oder mindestens einer Harzmasse auf der Basis mindestens eines polymerisierbaren Polysiloxans,
 - (b) 0,01-7 Gew% mindestens eines Initiators,
 - (c) 0-5 Gew% mindestens eines Koinitatiors,
- (d) 0-85 Gew% eines oder mehrerer Modifikatoren, wie Füllstof-20 fen, Farbstoffen, Pigmenten, Fliessverbesserern, Thixotropiemitteln, polymeren Verdickern, oxidierend wirkenden Zusatzstoffen, Stabilisatoren und Verzögerern, in einem Verfahren zum Herstellen eines dreidimensionalen Objektes durch aufeinanderfolgendes selektives Verfestigen von 25 Schichten der Zusammensetzung an dem Querschnitt des Objekts entsprechenden Stellen unter Einwirkung von Licht.
 - 2. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 zur Herstellung von Modellen, individuell gefertigen Einzelprodukten und seriengefertigen Verkaufsprodukten.
 - 3. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 in einem Verfahren der Mikroverfestigung, des Rapid Prototyping, des Foliengießens, der Herstellung von Kunststoffsinterteilen, der Mikrostrukturierung, der Photolithographie, der Herstellung von Dentalprodukten, der Herstellung von Chirurgischen

Implantaten und/oder der Herstellung von otoplastischen Produkten.

- 4. Verfahren zum Herstellen einer Zahnfüllung durch aufeinanderfolgendes schichtweises Verfestigen einer Zusammensetzung an dem Querschnitt der Füllung in der jeweiligen Schicht entsprechenden Stellen, wobei Zusammensetzung folgendes enthält:
- (a) 2-99 Gew% mindestens einer Verbindung, die mindestens eine 10 Acrylatgruppe und/oder mindestens eine Methacrylatgruppe und/oder mindestens eine Vinylgruppe und/oder mindestens eine Epoxidgruppe und/oder mindestens eine Oxetangruppe und/oder mindestens eine Acryl-Epoxy-Oligomergruppe und/oder mindestens eine Methacryl-Epoxy-Oligomergruppe enthält, und/oder
- 15 mindestens einer Harzmasse auf der Basis mindestens eines polymerisierbaren Polysiloxans,
 - (b) 0,01-7 Gew% mindestens eines Initiators,
 - (c) 0-5 Gew% mindestens eines Koinitatiors,
 - (d) 0-85 Gew% eines oder mehrerer Modifikatoren, wie Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Fliessverbesserern,

Thixotropiemitteln, polymeren Verdickern, oxidierend wirkenden Zusatzstoffen, Stabilisatoren und Verzögerern.

- 5. Verfahren nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch die 25 Schritte
 - a) Erzeugen eines Computermodells der herzustellenden Füllung,
 - b) Zerlegen des Computermodells in Schichten, die jeweils einem Querschnitt der Füllung entsprechen,
 - c) schichtweises Aushärten der Zusammensetzung-an dem
- 30 Querschnitt der Füllung entsprechenden Stellen unter Einwirkung von sichtbarem Licht.
 - 6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine pastenförmige Zusammensetzung verwendet wird.

20

		,	• •
			•

7. Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der Harzmasse als polymerisierbares Polysiloxan mindestens ein Ormocer enthalten ist.

5

10

15

20

35

. .

- 8. Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Harzmasse eine in Gegenwart von Initiatoren photochemisch oder thermisch härtbare oder selbsthärtende Harzmasse auf der Basis polymerisierbarer Polysiloxane, erhältlich durch hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Ba, Ti, Zr, Al, Sn, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, durch Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit, wobei 1 bis 100 Mol-%, auf der Basis monomerer Verbindungen, aus Silanen der allgemeinen Formel (I), YnSiXmR4-(n+m) (I) in der die Reste X, Y und R gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben : R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl,
- Y = ein Substituent, der einen substituierten oder
 unsubstituierten 1,4,6-Trioxyaspiro-[4,4]-nonan-Rest enthält,
 n = 1,2 oder 3, m = 1, 2 oder 3, mit n+m ≤ 4,
 und/oder aus Silanen der allgemeinen Formel (II),
 {X_nR_kSi[R²(A)₁]_{4-(n+k)}}_xB (II)

Alkoxycarbonyl, oder NR'₂ mit R'= Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

in der die Reste A, R, R² und X gleich oder verschieden sind
und folgende Bedeutung haben :
A = O, S, PR', POR', NHC(O)O oder NHC(O)NR', mit R'=

B = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung B' mit mindestens einer (für 1 = 1 und

Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

• • • •
•

A = NHC(0)0 oder NHC(0)NR') bzw. mindestens zwei

.C=C-Doppelbindungen und 5 bís 50 Kohlenstoff-Atomen ableitet,
mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

5 R²= Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcar bonyl, Alkoxycarbonyl oder NR'2, mit R'= Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

n = 1, 2 oder 3, k = 0, 1 oder 2, l = 0 oder 1,

- 10 x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von
 Doppelbindungen in der Verbindung B' minus 1 entspricht, bzw.
 gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B'
 ist, wenn l = l und A für NHC(O) oder NHC(O)NR' steht,
 ausgewählt sind,
- 15 gegebenenfalls Füllstoffe und/oder copolymerisierbare Monomere enthaltend.
- Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch
 gekennzeichnet, dass in der Harzmasse eine aus dem Strukturelement E 2 und mindestens einem der Strukturelemente E 1 und/oder E 3 und/oder E 4 zusammengesetzte Verbindung der allgemeinen Formel

25

30

wobei R_1 einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl- oder einen gegebenenfalls $CH_3-C_3H_7$ -substituierten Phenylrest, R_2 einen $CH_2=CH-$, $CH_2=CHCOO\left(CH_2\right)_n-$ oder



 $CH_1 = C - COO(CH_1)_n - Rest$ CH_1

oder R_1 , n 0,1,2 oder 3, und M Titan oder Zirkonium bedeutet, enthalten ist.

5

10. Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Verbindung des Bestandteils (a) in einer Menge von 10-95 Gew% enthält.

10

11. Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung in einem Wellenlängenbereich von 350-700nm aushärtbar ist.

15

35

12. Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Bestandteil (a) aliphatisches Diurethanmethacrylat, Tetra-ethoxyliertes Bisphenol A 20 Dimethacrylat, aliphatisches Urethanmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, iso-Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Methacrylsaureester, Isobornylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Cyclohexyl-25 methacrylat, n-Hexylmethacrylat, Ethyltriglykolmethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Hydroxyalkylmethacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Alkoxyethylmethacrylat, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylen-30 glykoldimethacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylate, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, 1,12-Dodecandioldimethacrylat, Glycerin-1,3-dimethacrylat, Diurethandimethacrylat, Trimethylolpropantrimethylacrylat, 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-

ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclo-

		•	
			•
			•

tetrasiloxan, 1,10 Decandiylbis(oxymethylen)-bis(3-ethyloxetan), 1,3,5,7,9-Pentakis-3,5,7,9-pentamethylcyclopentasiloxan, Vinylcyclohexenoxid, Vinylcyclohexendioxid, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat, Bis (2,3-epoxycyclopentyl)ether, 3,4-Epoxy-6methylcyclohexylmethyladipat, 3,4-Epoxycyclohexy-15,5-spiro-3,4-epoxy(cyclohexanmetadioxan), 1,4-Butandiylbis(oxymethylen)-bis(3-ethyloxetan), 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4epoxycyclohexancarboxylat, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(2,1ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)disiloxan, Bis-(3,4-Epoxy-10 cyclohexylmethyl) adipat, Monovinylether, Divinylether, Hydroxyvinylether, Aminovinylether, Trivinylether, Triethylenglycoldivinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, Propenylether von Propylencarbonat, Dodecyl-vinylether, Triethylenglycoldivinylether, Alkyl-vinylether, Ethylenglycol-monovinylether, 15 Diethylenglycoldivinylether, Butandiol-monovinylether, Butandiol-divinylether, Hexandiol-divinylether, Ethylenglycolbutylvinylether, Cyclohexandimethanol-mono-und-divinylether, 2-Ethyl-hexyl-vinylether, Poly-THF-divinylether, Cyclohexylvinylether, tert.-Butyl-vinylether, tert.-Amyl-20 vinylether, Ethylenglycol-divinylether, Diethylenglycolmonovinylether, Hexandiol-monovinylether, Tetraethylenglycoldivinylether, Trimethylolpropan-trivinylether, Aminopropyl-\$137 vinylether und/oder 2-Diethylaminoethyl-vinylether enthält.

25

13. Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (b) für eine radikalische Härtung Phosphinoxide, Benzoinether, Benzilketale,

Acetophenone, Benzophenone, Thioxanthone, α-Dicarbonylverbindungen, Bisimidazole, Metallocene, Aryl-tert.-butylperester und/oder Fluorone, für eine kationische Härtung
Aryldiazoniumsalze, Arylsulfoniumsalze, Aryliodoniumsalze,
Ferroceniumsalze und/oder Phenylphosphonium-benzophenon-Salze
oder eine Mischung davon enthält.

		• •
•		•
		•
•		

5

10

30

fluorone enthalten sind.

- 14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Phosphinoxid Diphenyl-2,4,6-trimethylbenzoylphosphinoxid, als Benzoinether Benzoin und/oder Benzoin-alkylether, als Benzilketale Benzildialkylketale, als Acetophenone α -Hydroxy-acetophenone, Dialkoxyacetophenone und/oder α -Aminoacetophenone, als Thioxanthon i-Propylthioxanthon, als α -Dicarbonylverbindung Campherchinon, als Metallocene Titanocene
- 15. Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Bestandteil (c) für eine radikalische Härtung tertiäre Amine, Diaryliodoniumverbindungen, Borate, organische Phosphite und/oder Thioxanthone, für eine kationische Härtung Xanthene, Fluorene, Fluorone und/oder α-Dicarbonylverbindung oder eine Mischung davon enthält.

und/oder Ferrocene, als Fluorone 5,7-Diiodo-3-butoxy-6-

- 20 16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass als tert. Amin N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dihydroxyethylp-toluidin, N,N-Dialkyl-alkyl-anilin und/oder andere strukturverwandte Amine, als Borate Butyrylcholin-triphenylbutyl-borat und/oder andere strukturverwandte Borate enthalten sind.
 - 17. Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Bestandteil (d) einen Anthrachinon Farbstoff enthält.
 - 18. Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Bestandteil (d) als Füllstoff

		•
		•

Siliziumdioxid, pyrogenes Siliziumdioxid, amorphe Kieselsäure, Aluminiumoxid, Keramik, Quarz, gemahlenes Glas, Splitter-polymerisat, Kieselgel, Mineralien, Fasern und/oder Gewebe enthält.

5

10

15

- 19. Verwendung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass als Fasern und/oder Gewebe Glasfasern, Kohlefasern, Textilfasern und/oder Metallfasern einzeln oder in Band-, Matten-, Schlauch- oder Kordelform oder in Form eines Bündels Endlosfasern enthalten sind.
- 20. Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Bestandteil (d) einer oder mehrere der enthaltenen Füllstoffe silanisiert sind.
- 21. Verwendung einer Zusammensetzung in einer Verwendung nach Anspruch 1 oder in einem Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Bestandteil (d) Hydrochinon,
- 20 Hydrochinonmonomethylether, Brenzkatechin, 2,6-Di-tert.-butyl-4methylphenol enthält.
 - 22. Objekt, das durch die Verwendung nach Anspruch 1 oder durch das Verfahren nach Anspruch 4 hergestellt ist.

25

	* * * * *
	•
	•
	•
	•
	,